

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. J. THOVERT,

Préparateur adjoint à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA DIFFUSION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 juil 1902, devant la Commission d'Examen.

MM. GOUY, *Président.*
VIGNON, *Examineurs.*
VAUTIER, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1902



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1851
17.10.1851

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. J. THOVERT,

Préparateur adjoint à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA DIFFUSION.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 9 juin 1902, devant la Commission d'Examen.

MM. GOUY, *Président.*
VIGNON, } *Examineurs.*
VAUTIER, }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1902

UNIVERSITÉ DE LYON.

FACULTÉ DES SCIENCES DE LYON.

	MM.	
Doyen.....	DEPÉRET, I. 	Correspondant de l'Institut.
Assesseur.....	VIGNON, I. 	
Professeur honoraire.	LAFON,  , I. 	
Professeurs.....	ANDRÉ,  , I. 	Astronomie physiq.
	BARBIER,  , I. 	Chimie générale.
	GOUY, I. 	Physique.
	GÉRARD, I. 	Botanique.
	DUBOIS,  , I. 	Physiologie générale et comparée.
	DEPÉRET, I. 	Géologie.
	KOEHLER, I. 	Zoologie.
	OFFRET, I. 	Minéralogie théorique et appliquée.
	VIGNON, I. 	Chimie appliquée à l'Industrie et à l'Agriculture.
	FLAMME, I. 	Mathématiques appliquées.
Professeur adjoint....	VESSIOT, I. 	Mathém. pures.
	VAUTIER, I. 	Physique.
Chargés de cours et Maîtres de conférences.....	GONNESSIAT, 	Astronomie.
	RIGOLLOT, I. 	Phys. industrielle.
	RICHE, I. 	Géologie.
	COUVREUR, I. 	Physiologie.
	AUTONNE,  , I. 	Mathématiques.
	COUTURIER, A. 	Chimie appliquée.
	CARTAN, A. 	Mathématiques.
	RAY, A. 	Botanique.
	DARBOUX, A. 	Zoologie.
Secrétaire....	TISSIER, I. 	Chimie générale.
	BÉNARD.....	Physique.
	BEAUDUN, I. 	

A

MONSIEUR LE PROFESSEUR VAUTIER.

En témoignage de reconnaissance.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES SUR LA DIFFUSION.

GÉNÉRALITÉS SUR LES OBSERVATIONS OPTIQUES.

L'étude de la diffusion des liquides présente de grandes difficultés. Le phénomène est relativement lent, il est difficile de mettre l'expérience à l'abri de toutes les circonstances extérieures qui peuvent entraîner des courants de convection.

L'observation ne fait d'ailleurs connaître, en général, qu'une totalisation d'effets que l'on relie par des calculs souvent compliqués aux constantes simples, caractéristiques des milieux étudiés.

Aussi les expériences fort nombreuses consacrées à l'étude de ces phénomènes ont donné des résultats très divergents.

Ces résultats connus jusqu'à présent permettent bien d'affirmer que la loi élémentaire de la diffusion ne peut pas s'entendre avec un coefficient indépendant de la concentration; mais la loi de variation de ce coefficient, quelquefois même le sens de cette variation sont indéterminés.

Les méthodes d'observation basées sur les propriétés optiques, s'appliquant sans entraîner généralement de modifications dans les milieux traversés par la lumière, ont sur toutes autres l'avantage de fournir des données

aussi rapprochées qu'on le désire sur le processus diffusif et, par suite, les éléments de vérification des lois supposées pour le phénomène.

Cet avantage a bien été reconnu; et depuis longtemps les observateurs ont tenté d'en profiter.

Hoppe-Seyler (*Med. chem. Untersch.*, Berlin, 1866), puis Voigt (*Pogg. Ann.*, t. C, p. 273 et 277) ont mesuré la rotation du plan de polarisation d'un faisceau lumineux traversant une solution aqueuse de sucre diffusant.

Plus tard, Johannisjanz (*Wied. Ann.*, t. II, p. 24) prit une cuve d'expérience en forme de prisme et mesura l'indice à différentes hauteurs de la cuve pour connaître l'état du milieu où se fait la diffusion. C'était une application d'ordre plus général que la précédente, et qui semblait prêter à plus de précision.

Mais Stefan (*Sitzungsberichte der Akad. des Wissenschaften in Wien*, t. XXVI, 1878) fit observer que ces expériences étaient faussées par la courbure des rayons lumineux qui traversaient le milieu diffusant.

En effet, lorsqu'une onde plane pénètre dans un milieu non homogène où l'indice varie par couches normales au front de l'onde, elle ne peut rester plane en se propageant, et à sa déformation correspondent des rayons lumineux incurvés.

C'est le cas général des réfractions atmosphériques, dont l'étude est bien développée à l'heure actuelle, et ce cas se présente dans la cuve où deux liquides miscibles diffusent l'un dans l'autre.

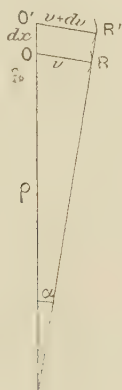
Ce fait complique l'emploi des méthodes optiques dans la diffusion et fait rejeter les expériences précédentes.

Toutefois, avec certaines précautions, cette déformation de l'onde lumineuse peut constituer elle-même une donnée sur la marche de la diffusion et devenir la base d'une nouvelle méthode d'observation. C'est ce qu'a montré O. Wiener (*Ann. Wied.*, t. XLIX, 1893).

Soit OO' (*fig. 1*) la trace du plan d'onde pénétrant dans le milieu diffusant.

En passant de O à O' , la vitesse de propagation variant

Fig. 1.



de v à $v + dv$, l'onde s'incline au bout de l'unité de temps suivant la direction RR' .

Le rayon de courbure ρ du rayon lumineux OR est donné par la relation

$$\frac{\rho}{\rho + dx} = \frac{v}{v + dv},$$

d'où l'on tire

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{v} \frac{dv}{dx}.$$

En introduisant l'indice μ du milieu, la formule devient

$$\frac{1}{\rho} = - \frac{1}{\mu} \frac{d\mu}{dx}.$$

Si un rayon lumineux, entré horizontalement dans une cuve où s'opère la diffusion, l'a traversée sur une longueur a , le rayon s'est incurvé du côté des plus grandes réfringences, et la déviation du rayon, angle aigu des deux directions d'entrée et de sortie, est donnée par la

formule

$$\alpha = \frac{a}{\rho}.$$

En utilisant la valeur trouvée plus haut pour le rayon de courbure, il vient

$$\alpha = a \frac{\mu'}{\mu},$$

en désignant par μ' la dérivée de l'indice de réfraction μ , prise suivant la verticale.

L'observation de ces déviations fait connaître ainsi une fonction de l'indice de réfraction à un niveau déterminé de la cuve d'expérience, et par suite une fonction de la concentration.

O. Wiener a proposé pour l'application expérimentale de prendre, avec une lentille à long foyer placée avant la cuve à diffusion, l'image d'une fente inclinée à 45° et éclairée par un faisceau de lumière parallèle. L'image ainsi obtenue, au lieu d'être rectiligne, est distordue, et il est facile de repérer chaque point de l'image déformée par rapport au point initial de départ du rayon lumineux pour en déduire la déviation de ce rayon. Le procédé fait ainsi connaître dans toute la hauteur de la cuve la dérivée μ' de l'indice.

L'analyse du phénomène est donc complète à tous les instants; cependant la liaison des observations à la loi élémentaire de la diffusion est assez délicate. Wiener se bornait à l'observation des premiers temps de la diffusion, pendant lesquels les extrémités inférieures et supérieures de la cuve restent sensiblement sans changement.

En fait, jusqu'ici, la méthode qu'il a recommandée est restée à peu près sans application. En dehors des quelques résultats d'expériences d'essai relatées dans son Mémoire, et d'un travail assez court de Marini (*Rendic. R. Accad. de Lincei*, t. XV, 1895, p. 135), il n'a rien été publié d'après son mode opératoire.

Nous avons d'ailleurs personnellement essayé, il y a quelques années, une application à peu près analogue sans pouvoir obtenir de résultats satisfaisants.

Le travail que nous présentons ici repose bien encore sur le même principe d'observation des déviations de rayons lumineux traversant la cuve de diffusion; mais la liaison du coefficient de diffusion aux données expérimentales est établie dans des conditions qui assurent la parfaite définition du coefficient calculé.

Nous allons établir d'abord les conditions théoriques qui permettent la définition exacte du coefficient de diffusion.

Lois de la diffusion dans une cuve parallélépipédique.

INTÉGRALE DE L'ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE.

Supposons qu'on ait introduit dans une cuve parallélépipédique deux solutions de la même substance et de concentrations légèrement différentes c_1 et c_2 , occupant au total une hauteur h .

A un instant donné t , compté à partir de la mise en contact des deux solutions, c représentera la concentration en un point de la cuve désigné par son niveau x , distance au plan supérieur limite de la masse liquide en expérience.

La loi élémentaire de la diffusion, simple expression de la continuité du phénomène physique, suppose que le flux de matière diffusante est proportionnel à la dérivée de la concentration dans le sens de la hauteur

$$dq = -Ds \frac{dc}{dx} dt,$$

dq représentant la quantité de matière qui traverse dans le temps dt une surface s dans le plan horizontal de niveau x .

D est un coefficient de proportionnalité qui ne peut être en général regardé comme indépendant de x , car il varie avec la concentration. Mais, si nous supposons l'expérience poursuivie entre deux solutions dont les concentrations initiales sont peu différentes, D sera sensiblement constant pendant la durée de cette expérience, et sa valeur définit le coefficient de diffusion correspondant à la concentration moyenne des solutions mises en présence.

Dans ce cas, le phénomène diffusif est soumis à la condition exprimée par

$$(1) \quad \frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2},$$

équation dont les solutions ont été établies pour un grand nombre de cas intéressant les phénomènes physiques (W. THOMSON, *Math. and physic. Papers*, t. II, p. 41).

Pour l'expérience considérée, nous choisirons l'intégrale particulière suivante :

$$(2) \quad c = a + \sum_{n=1}^{n=\infty} e^{-\frac{n^2 \pi^2}{h^2} D t} B_n \cos \frac{n \pi x}{h},$$

où h représente la hauteur totale du liquide, a et B_n sont des constantes arbitraires, et n un nombre entier.

Il est facile de vérifier que chaque terme de la série satisfait individuellement à l'équation différentielle.

L'équation (2) peut d'ailleurs satisfaire aux conditions particulières de l'expérience. Les coefficients a et B_n peuvent toujours être déterminés de façon à représenter la valeur de c dans toute la hauteur de la cuve, à un instant quelconque, et en particulier à l'origine du temps, bien qu'il y ait à ce moment une discontinuité à la surface de séparation des liquides.

En plus, on doit remarquer que sur les plans limites de la cuve il ne peut y avoir de flux de matière diffusante, par suite $\frac{dc}{dx}$ doit y être nul en tout temps.

Or, à tout instant pour lequel $t \neq 0$, on peut écrire, en faisant la somme des dérivées des termes de (2),

$$(3) \quad \frac{dc}{dx} = \sum_{n=1}^{n=\infty} -\frac{n\pi}{h} e^{-\frac{n^2\pi^2}{h^2}Dt} B_n \sin \frac{n\pi x}{h}.$$

La nouvelle série (3) est en effet uniformément convergente; d'après les propriétés connues de la série de l'expression (2), qui représente la valeur de c au temps $t = 0$, on peut trouver un nombre fini β tel qu'un coefficient quelconque B_n est inférieur à $\frac{\beta}{n}$, quel que soit n (PICARD, *Traité d'Analyse*, t. I, p. 232).

Il en résulte que la série de valeurs absolues

$$(4) \quad \sum \frac{n\pi}{h} e^{-\frac{n^2\pi^2}{h^2}Dt} B_n$$

est convergente; car le reste à partir du rang n est inférieur à

$$\frac{\pi}{h} \beta \sum_n e^{-\frac{n^2\pi^2}{h^2}Dt}.$$

quantité qu'on peut rendre aussi petite que l'on veut.

Or les termes de la série (3) ne différant de ceux de (4) que par l'introduction d'un facteur compris entre -1 et $+1$ quel que soit x , la série (3) est uniformément convergente et représente bien la dérivée $\frac{dc}{dx}$ pour toute valeur finie du temps.

Cette expression de $\frac{dc}{dx}$ s'annule d'ailleurs en tout temps pour $x = 0$ et $x = h$; les conditions particulières de l'expérience sont donc toujours remplies.

Les expressions (2) et (3) nous représentent donc les lois de la diffusion dans la cuve parallélépipédique.

Si l'on a rempli particulièrement la cuve de diffusion par des quantités égales des deux solutions expérimentées,

les équations prennent les formes suivantes :

$$\begin{aligned}
 (5) \quad & \left\{ \begin{aligned} c &= \left(c_1 - \frac{c_1 - c_2}{2} \right) \\ & - \sum_{n=0}^{n=\infty} \mp \frac{2(c_1 - c_2)}{(2n+1)\pi} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{h} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{h^2} D t}, \end{aligned} \right. \\
 (6) \quad & \frac{dc}{dx} = \frac{2(c_1 - c_2)}{h} \sum_{n=0}^{n=\infty} \pm \sin \frac{(2n+1)\pi x}{h} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{h^2} D t}.
 \end{aligned}$$

Les termes de rang pair ont disparu par suite de la symétrie du phénomène de chaque côté du plan médian de la cuve.

Conséquences de l'intégrale et vérifications. — De la formule générale (3) nous concluons que, en dehors de toute loi particulière sur la répartition initiale des concentrations, la dérivée $\frac{dc}{dx}$ peut être considérée, au bout d'un temps suffisant, comme exprimée seulement par le premier terme; les exponentielles des termes suivants prenant des valeurs assez faibles pour qu'on puisse les négliger.

Quelle que soit donc la distribution initiale des solutions, la dérivée $\frac{dc}{dx}$ tend à devenir en chaque point proportionnelle à $\sin \frac{\pi x}{h}$, et, lorsque cet état est réalisé, la variation de cette dérivée en un point quelconque se fait suivant une exponentielle simple du temps

$$e^{-\frac{\pi^2}{h^2} D t}.$$

En prenant le logarithme népérien de la dérivée en deux temps t_1 et t_2 et divisant la différence de ces logarithmes par l'intervalle de temps $t_2 - t_1$, on doit obtenir une quantité constante correspondant au facteur $\frac{\pi^2}{h^2} D$.

Pour faire ce calcul, on peut d'ailleurs utiliser toute

mesure proportionnelle à la valeur de $\frac{dc}{dx}$, l'effet du facteur de proportionnalité disparaissant dans la différence des logarithmes.

Nous citerons ici une des expériences entreprises pour la vérification de ces conséquences.

Dans une cuve parallélépipédique ayant une hauteur totale de 52^{mm}, on a introduit sur un tiers de la hauteur environ une solution normale de chlorure de sodium (1 équivalent-gramme par litre), le reste de la cuve contenant de l'eau pure.

Les mesures ont fait connaître des nombres proportionnels à la valeur de la dérivée $\frac{dc}{dx}$ aux niveaux $\frac{h}{6}$, $\frac{h}{3}$, $\frac{h}{2}$, $\frac{2h}{3}$ et $\frac{5h}{6}$, en chacun des temps inscrits en tête des colonnes du Tableau qui suit; ces temps sont exprimés en heures après le début de l'expérience, et à partir de la 72^e heure on a indiqué, en face de l'observation, la valeur calculée suivant la fonction sinusoïdale (en prenant le nombre du niveau $\frac{h}{2}$ comme base).

HEURES.	5	9	21	33	48	72		97		120,5		144		168	
Niveau.						Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
$\frac{h}{6}$	0	28	230	298	296	246	254	176	174	124	122	86	85	60	59
$\frac{h}{3}$	64	286	614	622	552	436	440	300	301	210	211	148	147	104	102
$\frac{h}{2}$	346	1316	1058	904	706	508	"	348	"	244	"	170	"	118	"
$\frac{2h}{3}$	2716	2050	1240	907	648	446	440	302	301	210	211	148	147	102	205
$\frac{5h}{6}$	744	978	714	654	496	268	254	178	174	124	122	86	89	60	59

Après la 72^e heure, on voit que la loi sinusoïdale de la dérivée est à peu près établie et se maintient bien après ce temps.

Depuis ce moment, la dérivée $\frac{dc}{dx}$ en un point quelconque doit varier suivant la même exponentielle simple du temps.

Si l'on prend les logarithmes népériens des nombres du Tableau correspondant à un niveau donné, aux différentes heures d'observation, la variation de ces logarithmes rapportée à l'unité de temps doit être constante.

Dans les Tableaux suivants, se rapportant chacun à un des niveaux considérés dans l'expérience, on a inscrit les logarithmes népériens des nombres qui représentent la dérivée à un facteur près, puis les différences de ces logarithmes d'une observation à la suivante, et enfin les quotients de ces différences par l'intervalle de temps.

Niveau.	Heures.	Intervalles en secondes.	$\frac{dc}{dx}$.	$L \frac{dc}{dx}$.	δL .	$\frac{\delta L}{t' - t} \times 10^3$.
$\frac{h}{6}$	97.....	»	176	5,170	»	»
	120,5...	84600	124	4,820	0,350	0,413
	144.....	84600	86	4,454	0,366	0,433
	168.....	86400	60	4,094	0,360	0,417
$\frac{h}{3}$	72.....	»	436	6,078	»	»
	97.....	90000	300	5,704	0,374	0,416
	120,5...	84600	210	5,347	0,357	0,422
	144.....	84600	148	5,997	0,350	0,413
$\frac{h}{2}$	168.....	86400	104	4,625	0,372	0,430
	72.....	»	508	6,232	»	»
	97.....	90000	348	5,852	0,380	0,422
	120,5...	84600	244	5,497	0,355	0,420
$\frac{2h}{3}$	144.....	84600	170	5,136	0,361	0,426
	168.....	86400	118	4,771	0,365	0,423
	72.....	»	446	6,100	»	»
	97.....	90000	302	5,710	0,390	0,433
$\frac{2h}{3}$	120,5...	84600	210	5,347	0,363	0,428
	144.....	84600	148	4,997	0,350	0,413
	168.....	86400	104	4,625	0,372	0,436

Niveau.	Heures.	Intervalle en secondes.	$\frac{dc}{dx}$.	$L \frac{dc}{dx}$.	δL .	$\frac{\delta L}{t'-t} \times 10^5$.
$\frac{5h}{6}$	97.....	»	178	5,182	»	»
	120,5...	84600	124	4,820	0,362	0,429
	144.....	84600	86	4,454	0,366	0,433
	168.....	86400	60	4,094	0,360	0,417

La constance du taux de variation logarithmique de $\frac{dc}{dx}$ est parfaitement marquée dans ces Tableaux. L'écart maximum de ce taux de variation atteint $0,02 \times 10^{-5}$, soit 5 pour 100 de la valeur totale; mais cette approximation correspond à celle des valeurs numériques de $\frac{dc}{dx}$ qui ne sont déterminées qu'à deux unités près.

La connaissance de ce taux de variation, constant en chaque point, permet une détermination facile de D. La solution de l'équation différentielle a montré qu'il devait être égal à $\frac{\pi^2}{h^2} D$. Il suffit donc de connaître la hauteur totale de la cuve, et de multiplier le taux de variation du logarithme de $\frac{dc}{dx}$, qu'on a mesuré, par le facteur $\frac{h^2}{\pi^2}$.

Pour l'expérience précédente, la variation de $L \frac{dc}{dx}$ par unité de temps a pour valeur moyenne

$$0,420 \times 10^{-5}.$$

La hauteur de la cuve étant de $5^{\text{cm}}, 2$, on aura

$$D = \frac{5,2^2}{\pi^2} \times 0,420 \times 10^{-5},$$

$$D = 1,15 \times 10^{-5}.$$

Cette expérience était faite à la température de $16^{\circ}, 5$.

On voit ainsi que d'une façon absolument indépendante des conditions initiales de l'expérience, et de la dépendance de D avec la concentration, on peut obtenir ce coefficient dans une circonstance donnée.

Avec la répartition quelconque des solutions primitives, comme dans l'exemple cité, on voit qu'il faut attendre fort longtemps avant que la loi sinusoïdale de $\frac{dc}{dx}$ soit établie, et cela amène un décroissement considérable de $\frac{dc}{dx}$, aux dépens de la précision des mesures. En outre, plus l'expérience est longue, plus la diffusion risque d'être troublée par les courants de convection.

Pour employer plus avantageusement la connaissance de $\frac{dc}{dx}$ à la détermination de D, il importe donc de pouvoir faire les observations en des temps aussi près que possible du début de l'expérience.

C'est ce qu'on obtient en mettant en présence, au début de l'expérience, des volumes égaux de solution.

Si nous considérons l'expression qui donne la dérivée $\frac{dc}{dx}$ dans ce cas, les termes pairs ayant disparu, le rapport du premier terme au suivant a pour valeur

$$e^{\frac{8\pi^2}{h^2}Dt} \frac{\sin \frac{\pi x}{h}}{\sin \frac{3\pi x}{h}}.$$

Sauf pour certaines valeurs spéciales de x , le rapport des sinus sera de l'ordre de grandeur de l'unité. Si l'on prend comme règle, pour avoir une idée du temps nécessaire à l'établissement de la loi sinusoïdale, d'exprimer que le premier terme de la dérivée est 100 fois plus grand que le second, on peut écrire simplement la condition

$$e^{\frac{8\pi^2}{h^2}Dt} > 100 \quad (1).$$

(1) La condition n'est suffisante en toute rigueur que pour les valeurs de x comprises entre $\frac{h}{4}$ et $\frac{3h}{4}$.

On en tire

$$D t \frac{8\pi^2}{h^2} > L_{100},$$

ou

$$\frac{8\pi^2}{h^2} D t > 4,6,$$

ou

$$t > 0,058 \frac{h^2}{D}.$$

Ce temps limite grandit comme le carré de la hauteur de la cuve, et en raison inverse du coefficient de diffusion.

D est en général de l'ordre 10^{-5} . Pour la hauteur de cuve citée précédemment on calcule

$$t > 156\,000 \text{ secondes,}$$

soit

$$t > 43 \text{ heures.}$$

Ce temps ne serait donc que la moitié de celui qui a été constaté expérimentalement avec une distribution initiale des solutions plus arbitraire.

Mais on peut observer de plus, en des niveaux particuliers de la cuve, des quantités qui varieront suivant l'exponentielle simple du premier terme, avant que la loi sinusoïdale soit réalisée pour $\frac{dc}{dx}$ dans toute la hauteur de la cuve.

Par exemple, les valeurs de $\frac{dc}{dx}$ aux niveaux particuliers $\frac{h}{3}$ et $\frac{2h}{3}$ prennent une variation logarithmique proportionnelle au temps, plus rapidement qu'en tout autre point. Dans le développement particulier de $\frac{dc}{dx}$, le second terme

$$-\sin \frac{3\pi x}{h} e^{-9 \frac{\pi^2}{h^2} D t}$$

s'annule si l'on y fait $x = \frac{h}{3}$ ou $x = \frac{2h}{3}$, de sorte que le

rapport du premier terme au suivant est

$$e^{\frac{25}{h^2} \pi^2 D t}.$$

Ce rapport devient supérieur à 100 au bout d'un temps trois fois plus court que celui que nous venons de calculer pour un niveau quelconque.

On peut même former une combinaison d'observations qui varie suivant l'exponentielle du premier terme, presque dès le début de l'expérience.

Considérons les valeurs de $\frac{dc}{dx}$ aux niveaux

$$x = \frac{h}{2}, \quad x = \frac{h}{3}, \quad x = \frac{h}{6},$$

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{\frac{h}{6}} = \frac{2(c_1 - c_2)}{h} \left(\frac{1}{2} e^{-\frac{\pi^2}{h^2} D t} - e^{-\frac{9\pi^2}{h^2} D t} + \frac{1}{2} e^{-\frac{25\pi^2}{h^2} D t} - \dots \right).$$

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{\frac{h}{3}} = \frac{2(c_1 - c_2)}{h} \frac{\sqrt{3}}{2} \left(e^{-\frac{\pi^2}{h^2} D t} - e^{-\frac{25\pi^2}{h^2} D t} - \dots \right),$$

$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{\frac{h}{2}} = \frac{2(c_1 - c_2)}{h} \left(e^{-\frac{\pi^2}{h^2} D t} + e^{-\frac{9\pi^2}{h^2} D t} + e^{-\frac{25\pi^2}{h^2} D t} - \dots \right).$$

Formons la somme

$$\Sigma = \left(\frac{dc}{dx}\right)_{\frac{h}{6}} + \sqrt{3} \left(\frac{dc}{dx}\right)_{\frac{h}{3}} + \left(\frac{dc}{dx}\right)_{\frac{h}{2}}.$$

Après la somme des premiers termes, on ne trouve plus que les termes à partir du rang

$$e^{-\frac{121\pi^2}{h^2} D t}.$$

En négligeant ces termes on peut écrire

$$\Sigma = \frac{6(c_1 - c_2)}{h} e^{-\frac{\pi^2}{h^2} D t}.$$

Ainsi, par des observations presque immédiates (15 fois plus rapprochées que l'époque de la réalisation de la loi

sinusoïdale) on pourra obtenir une vérification de la loi élémentaire et des calculs développés jusqu'ici, en même temps qu'on aura les éléments permettant la détermination de D.

Nous donnons plus loin le Tableau résumant les résultats d'une expérience faite dans la cuve déjà employée dans le premier essai cité; cette cuve était remplie moitié d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,4 (1), et d'eau pure dans l'autre moitié.

Les observations ont été faites depuis la deuxième heure aux niveaux $\frac{h}{6}, \frac{h}{3}, \frac{h}{2}, \frac{2h}{3}, \frac{5h}{6}$; les valeurs de $\frac{dc}{dx}$ sont indiquées dans les colonnes marquées Δ . On a doublé la somme indiquée précédemment en faisant

$$\Sigma = 2\Delta_{\frac{h}{2}} + \sqrt{3}\left(\Delta_{\frac{h}{3}} + \Delta_{\frac{2h}{3}}\right) + \Delta_{\frac{h}{6}} + \Delta_{\frac{5h}{6}},$$

ceci pour des raisons d'exactitude dont nous parlerons plus loin; enfin les dernières colonnes contiennent les logarithmes naturels de Σ , leur variation, et le taux de cette variation par seconde.

Heures.	$\Delta_{\frac{h}{6}}$	$\Delta_{\frac{h}{3}}$	$\Delta_{\frac{h}{2}}$	$\Delta_{\frac{2h}{3}}$	$\Delta_{\frac{5h}{6}}$	Σ	L Σ .	δ L Σ .	$\frac{\delta \text{ L } \Sigma}{t' - t} 10^5$.
2....	50	470	1021	420	48	3690	8,214	»	»
5....	172	500	659	460	160	3310	8,102	0,112	1,04
8....	205	444	538	416	198	2967	7,996	0,106	0,98
12....	206	368	432	362	207	2541	7,841	0,155	1,03
24....	135	240	275	236	137	1646	7,406	0,435	1,01
32....	103	180	205	176	102	1233	7,117	0,289	1,02
48....	60	103	120	100	60	713	6,568	0,549	0,94

La constance de la variation du logarithme de Σ dans l'unité de temps est suffisamment nette et justifie bien les calculs.

(1) Les concentrations sont exprimées numériquement en équivalent-gramme par litre.

De cette valeur du taux de variation de $L\Sigma$, égale en moyenne à 10^{-5} , on conclut pour la valeur du coefficient de diffusion

$$D = \frac{5,2}{\pi^2} 10^{-5} = 2,73 \times 10^{-5}.$$

Si l'on considère maintenant d'une façon particulière les variations logarithmiques des quantités séparées

$$\frac{\Delta_h}{2}, \quad \left(\frac{\Delta_h}{3} + \frac{\Delta_{2h}}{3}\right), \quad \left(\frac{\Delta_h}{6} + \frac{\Delta_{5h}}{6}\right),$$

on va y trouver encore une vérification des calculs.

Les Tableaux suivants détaillent ces variations :

	Heures.	Λ .	$L\Lambda$.	$\delta L\Lambda$.	$\frac{\delta L\Lambda}{\ell' - \ell} \times 10^5$.
$\frac{\Delta_h}{2}$	2...	1021	6,909	»	»
	5...	659	6,491	0,418	3,87
	8...	538	6,288	0,203	1,87
	12...	432	6,068	0,220	1,53
	24...	275	5,617	0,451	1,04
	32...	205	5,323	0,294	1,05
	48...	120	4,787	0,536	0,93
$\frac{\Delta_h}{3} + \frac{\Delta_{2h}}{3}$	2....	890	6,791	»	»
	5....	960	6,867	-0,076	-0,07
	8....	860	6,757	0,110	1,02
	12....	730	6,593	0,164	1,13
	24....	476	6,165	0,428	0,98
	32....	356	5,875	0,290	1,04
	48....	203	5,313	0,562	0,98
$\frac{\Delta_h}{6} + \frac{\Delta_{5h}}{6}$	2....	98	4,585	»	»
	5....	332	5,805	-0,220	-2,04
	8....	403	5,999	-0,194	-1,80
	12....	413	6,023	-0,024	-0,17
	24....	272	5,606	0,417	0,96
	32....	205	5,323	0,288	1,01
	48....	120	4,787	0,536	0,93

On voit dans ces Tableaux que la somme $\frac{\Delta_h}{3} + \frac{\Delta_{2h}}{3}$ a un taux de variation logarithmique constant depuis la cin-

quième heure, tandis que cela ne se produit qu'au delà de la douzième pour les autres observations.

Le calcul que nous avons fait conduisait à une valeur du temps limite nécessaire à cette réalisation à un niveau quelconque

$$t > 0,058 \frac{h^2}{D},$$

ou $t > 16$ heures en y introduisant les valeurs de h et de D .

Pour les observations faites aux niveaux $\frac{h}{3}$ et $\frac{2h}{3}$, le calcul indique un temps limite trois fois moindre, soit 5 heures environ. Ces résultats du calcul se trouvent parfaitement vérifiés par l'expérience précédente.

Nous avons donc ainsi vérifié expérimentalement, d'une façon aussi bonne qu'on pouvait l'espérer, les lois calculées pour la diffusion dans une cuve parallélépipédique.

ÉTUDE DE L'OBSERVATION OPTIQUE.

Nous avons indiqué déjà, d'après Wiener, une démonstration simple du fait qu'un rayon lumineux s'incline d'une quantité proportionnelle à μ' , en traversant une cuve où la réfringence varie avec la hauteur.

Dans les limites de concentration où nous sommes tenu d'opérer pour satisfaire aux conditions des calculs du Chapitre précédent, la dérivée $\frac{du}{dx}$ est toujours très exacte-

ment proportionnelle à la dérivée de la concentration $\frac{dc}{dx}$.

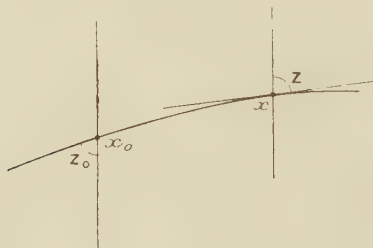
Cette dernière est donc connue, à un facteur près, par la mesure directe de l'abaissement du rayon lumineux.

Mais il n'est pas inutile de discuter en détail les circonstances de l'observation optique pour bien connaître les conditions d'une exacte détermination de μ' .

Nous donnerons d'abord l'expression de la trajectoire d'un rayon lumineux traversant la cuve à diffusion dans un plan vertical.

Prenons comme axe des coordonnées le niveau supérieur du milieu à concentration variable et la trace de la face d'entrée du rayon. Supposons le rayon lumineux entrant

Fig. 2.



au point du niveau x_0 et faisant avec la verticale un angle z_0 (fig. 2); soit μ_0 l'indice en ce niveau.

L'équation différentielle de la trajectoire du rayon lumineux est donnée par la condition

$$\mu \sin z = \text{const.} = \mu_0 \sin z_0,$$

z étant l'angle du rayon avec la verticale en un point quelconque où l'indice a pour valeur μ . On a donc

$$\frac{dy}{dx} = -\tan z - \frac{\frac{\mu_0}{\mu} \sin z_0}{\sqrt{1 - \frac{\mu_0^2}{\mu^2} \sin^2 z_0}}.$$

Si l'on fait l'hypothèse que sur tout le parcours du rayon on peut écrire

$$\mu = \mu_0 + \mu'(x - x_0),$$

la dérivée de μ' étant généralement du même ordre de grandeur que μ' , cela revient à supposer que $(x - x_0)$ reste assez petit pour que son carré soit négligeable.

Avec cette condition, il est facile d'établir l'équation de

la trajectoire. Il vient

$$-\frac{dy}{dx} = \frac{\mu_0 \sin z_0}{\sqrt{\mu^2 - \mu_0^2 \sin^2 z_0}} = \frac{\mu_0 \sin z_0}{\sqrt{\mu_0 \cos^2 z_0 + 2 \mu_0 \mu' (x - x_0)}},$$

$$-\frac{dy}{dx} = \frac{\sin z_0}{\sqrt{\cos^2 z_0 + 2 \frac{\mu'}{\mu_0} (x - x_0)}}.$$

L'intégrale de cette équation, où l'on envisage μ' comme indépendant de x , est

$$y = -\frac{\mu_0}{\mu'} \sin z_0 \sqrt{\cos^2 z_0 + 2 \frac{\mu'}{\mu_0} (x - x_0)} + C.$$

Pour $x = x_0$, on a $y = 0$, ce qui donne

$$C = \frac{\mu_0}{\mu'} \sin z_0 \cos z_0.$$

L'équation développée de la trajectoire s'écrit donc

$$y^2 - \frac{2 \mu_0}{\mu'} \sin z_0 \cos z_0 y = 2 \frac{\mu_0}{\mu'} \sin^2 z_0 (x - x_0).$$

C'est une parabole. Si a est la longueur de la cuve traversée, l'angle de sortie du rayon avec la verticale a pour valeur

$$\begin{aligned} \tan z_a &= \left(\frac{dy}{dx} \right)_a = \frac{\sin z_0}{\sqrt{\cos^2 z_0 + \frac{2 \mu'}{\mu_0} \left(\frac{\mu'}{2 \mu_0} \frac{a^2}{\sin^2 z_0} - \cot z_0 a \right)}} \\ &= \frac{\sin^2 z_0}{\sin z_0 \cos z_0 - \frac{\mu'}{\mu_0} a}. \end{aligned}$$

En renversant les rapports, on peut écrire cette relation sous la forme

$$\cot z_a = \cot z_0 - \frac{\mu'}{\mu_0} \frac{a}{\sin^2 z_0},$$

ou

$$\cot z_0 - \cot z_a = \frac{\mu'}{\mu_0} \frac{a}{\sin^2 z_0}.$$

Pour que la déviation $z_0 - z_a$ puisse être considérée comme proportionnelle à μ' , il faut que ces angles soient assez voisins de $\frac{\pi}{2}$ pour que leurs cotangentes se confondent avec les arcs complémentaires, le sinus de z_0 pouvant alors être pris égal à l'unité.

On écrira alors, pour la valeur de l'angle de déviation,

$$z = \alpha \frac{\mu'}{\mu_0},$$

comme nous l'avions indiqué précédemment.

Si nous rentrons maintenant dans le détail de l'observation, il faut remarquer tout d'abord qu'on n'isole pas un rayon lumineux.

Pour définir une direction de rayon lumineux, nous avons employé le dispositif suivant. En avant ou en arrière de la cuve, sur laquelle tombe un faisceau de lumière horizontal, on place une lame de verre argentée; on a tracé dans l'argenture deux traits horizontaux voisins qui forment un système de fentes de Young, et l'on observe le centre des interférences produites par ce système.

La largeur d'une frange d'interférence n'est que la moitié de la tache blanche que donnerait un faisceau lumineux de même largeur que l'intervalle des deux fentes tombant sur un objectif placé dans le plan de ces fentes, et dont le foyer serait à la distance où l'on observe les interférences. C'est cette supériorité de définition qui nous a fait choisir ce procédé d'observation.

Quelle est alors la signification du déplacement du centre des interférences?

On pourrait, en quelque sorte, appliquer à chacune de ces fentes le calcul que nous venons de développer pour un rayon supposé simple et conclure que, pour la lumière issue de chacune d'elles, la surface d'onde a été déviée d'un angle exprimé par $\alpha \frac{\mu'}{\mu_0}$.

Si les deux points sont assez voisins pour admettre une valeur commune de μ' , le centre des interférences est simplement déplacé dans la direction normale du nouveau plan d'onde, et la valeur de ce déplacement mesurera μ' .

Si pour ces deux points les deux valeurs de μ' sont différentes, le centre des interférences sera dans la direction de la bissectrice de l'angle formé par les deux ondes inégalement déviées, et la valeur du déplacement des franges mesurera la moyenne des deux valeurs de μ' , ou encore la valeur de μ' correspondant au niveau équidistant des deux fentes qui servent à former les interférences.

Pour pénétrer plus avant dans le mécanisme de cette méthode d'observation, nous pouvons chercher l'expression de chemin optique correspondant à la traversée de la cuve par le rayon dont nous avons établi précédemment la trajectoire.

Ce chemin est la valeur de l'intégrale

$$\int_0^a \mu ds,$$

ds représentant l'élément de longueur de la trajectoire.

On a

$$\begin{aligned} \int_0^a \mu ds &= \int_0^a \frac{\mu dy}{\sin z} = \int_0^a \frac{\mu^2}{\mu_0 \sin z_0} dy, \\ \int_0^a \mu ds &= \int_0^a \left[\frac{\mu_0}{\sin z_0} + \frac{2\mu'}{\sin z_0} (x - x_0) \right] dy. \end{aligned}$$

En tenant compte de l'équation de la trajectoire donnée plus haut, cette intégrale s'écrira

$$\int_0^a \left(\frac{\mu_0}{\sin z_0} + \frac{\mu'^2}{\mu_0 \sin^3 z_0} y^2 - \frac{2\mu' \cos z_0}{\sin^2 z_0} y \right) dy.$$

Sa valeur est

$$\int_0^a \mu ds = a^3 \frac{\mu'^2}{3\mu_0 \sin^3 z_0} - a^2 \frac{\mu' \cos z_0}{\sin^2 z_0} + a \frac{\mu_0}{\sin z_0}.$$

Dans les limites d'approximation qu'on s'est imposées, cette valeur prend la forme simplifiée

$$a \mu_0 \left(1 - ai_0 \frac{\mu'}{\mu_0} + \frac{a^2}{3} \frac{\mu'^2}{\mu_0^2} \right),$$

en appelant i_0 le complément de z_0 , c'est-à-dire l'angle du rayon avec l'horizontale à son entrée dans la cuve.

Pour un rayon pénétrant dans la cuve en un point très voisin x_1 , on aura un chemin optique différant du précédent de la quantité

$$a \mu' (x_1 - x_0) \left(1 - ai_0 \frac{\mu'}{\mu_0} + \frac{a^2}{3} \frac{\mu'^2}{\mu_0^2} \right) \\ + a \mu_0 (x_1 - x_0) \frac{d}{dx} \left(1 - ai_0 \frac{\mu'}{\mu_0} + \frac{a^2}{3} \frac{\mu'^2}{\mu_0^2} \right).$$

Les quantités $a \frac{\mu'}{\mu_0}$ et i_0 sont toutes deux petites et du même ordre de grandeur, en général, $\frac{1}{400}$ par exemple. La première partie de la variation du chemin optique se réduit donc à $a \mu' (x_1 - x_0)$.

Quant à la seconde partie, elle est évidemment d'un ordre de grandeur supérieur à celui des quantités négligées dans la première. Les quantités entre parenthèses sont les mêmes, et la dérivée est du même ordre de grandeur que la quantité elle-même.

Dans la première partie, le facteur μ' est plus petit que le facteur μ qui lui correspond dans la seconde.

Toutefois, si l'on considère le produit

$$a \mu_0 (x_1 - x_0) \frac{d}{dx} \left(ai_0 \frac{\mu'}{\mu_0} \right),$$

par exemple, il est cependant négligeable vis-à-vis de

$$a \mu' (x_1 - x_0),$$

puisque le produit $i_0 \frac{\mu'}{\mu_0}$ est infiniment petit du second ordre, tandis que μ' l'est du premier. La même raison

permet de négliger

$$a \mu_0 (x_1 - x_0) \frac{d}{dx} \left(\frac{a^2}{3} \frac{\mu'^2}{\mu^2} \right).$$

L'expression

$$a \mu' (x - x_0)$$

peut donc bien représenter seule la différence du chemin optique entre les deux rayons entrés aux niveaux x_0 et x_1 , sous la réserve formelle que l'angle i_0 est très petit.

Cette différence de chemin optique correspond dans la cuve à une longueur réelle

$$a \frac{\mu'}{\mu_0} (x_1 - x_0)$$

et, par suite, le front d'onde de ces rayons s'est incliné d'un angle

$$\alpha = a \frac{\mu'}{\mu_0},$$

comme on l'a déjà trouvé précédemment.

Pour atténuer l'importance des restrictions apportées au calcul en considérant la variation de niveau dans le trajet du rayon comme une quantité infiniment petite, on pourra tenir compte des observations suivantes :

La cuve de diffusion étant remplie exactement par moitié des deux solutions en expérience, on observe le couple de rayons au milieu de la hauteur de la cuve, c'est-à-dire donnant la déviation maxima, ou bien on observe simultanément deux couples de rayons à égale distance des extrémités de la cuve, et l'on ajoute les deux observations.

Dans le cas de la déviation maxima, les variations de μ' deviennent elles-mêmes négligeables, et il importe moins que le rayon subisse un déplacement plus fort.

Dans le second cas, on peut remarquer qu'à égale distance des extrémités la fonction sinusoïdale qui exprime μ' a la même valeur ; ses variations sont égales, mais de signe contraire.

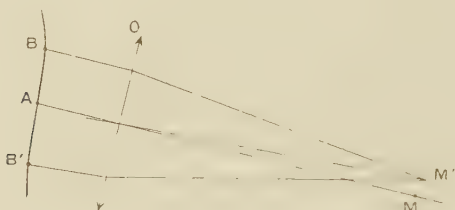
En ajoutant les observations faites en ces points symétriques, on compensera donc probablement les effets tenant à ces variations, lorsque le rayon s'écarte du niveau d'entrée.

Nous avons encore défini la position du rayon de déviation maximum par le procédé suivant. Le faisceau de lumière parallèle, horizontal, tombant librement sur la cuve, est reçu à la sortie sur l'objectif d'une lunette visant à l'infini.

Au foyer, on observe, au lieu d'une ligne focale, une bande lumineuse, terminée par une frange brillante accompagnée de franges de diffraction.

Si l'on considère la surface de l'onde à la sortie de la cuve de diffusion, sa forme sera semblable à la courbe des concentrations du milieu traversé, telle que BB (fig. 3)

Fig. 3.



présentant un point d'inflexion en A, point de déviation maximum.

Dans la direction AM normale à la tangente d'inflexion, on a évidemment un maximum de lumière, frange brillante. En un point M' au-dessus de M, dans le plan focal de l'objectif O, il y a superposition des effets de deux portions d'onde B et B' où les normales sont parallèles à OM', et ces effets, s'ajoutant ou se détruisant, produisent des franges alternativement obscures et brillantes.

Ces franges signalées par M. Gouy (*Comptes rendus*, t. XC, 1880, p. 307) sont d'une observation très commode en lumière homogène et donnent sans ambiguïté la position du rayon de déviation maxima.

Nous avons encore à examiner l'importance de quelques autres sources d'erreur liées à ces procédés d'observation.

Les calculs développés jusqu'ici se rapportent seulement à l'espace limité par deux plans verticaux contenant le milieu diffusant.

Dans la réalisation, cette limitation se fait par des faces de verre parallèles et planes. Quel trouble apportera dans l'observation un défaut de parallélisme entre les différents plans de séparation des milieux?

Le défaut de parallélisme fait que le rayon traverse un prisme d'angle toujours faible d'ailleurs.

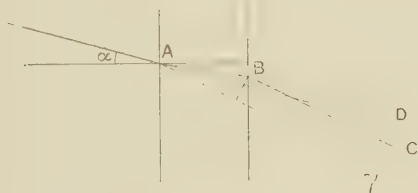
Comme l'incidence est toujours voisine de la normale aux faces de ces prismes, chacun de ces milieux donne une déviation propre, indépendante de l'incidence $(n - 1)\omega$, si ω est l'angle d'un tel prisme et n son indice.

Pour une organisation donnée de l'expérience, ce trouble est une constante qu'on élimine en faisant les observations de déviation par différence.

La traversée des lames de verre à faces parallèles, sous une incidence différant de la normale, a encore un effet de déplacement latéral qui trouble l'observation.

Supposons le rayon émergeant en A (*fig. 4*) du milieu

Fig. 4.



où se fait la diffusion, et traversant la lame, supposée à faces parallèles, fermant ce milieu. Soit α l'inclinaison du rayon sur l'horizontale; on peut supposer que c'est la déviation déterminée par la traversée de la cuve de diffusion, et α s'exprimera par $\alpha \frac{\mu'}{\mu_0}$.

L'indice du milieu diffusant est μ_0 , celui du verre, n ; le rayon sort de la lame de verre suivant BC, faisant avec l'horizontale un angle $\mu_0 \alpha$.

Mais le rayon a été relevé dans l'espace en BC, alors qu'en l'absence de cette lame de verre il eût occupé la position A γ . La distance entre BC et A γ s'exprime en multipliant l'épaisseur e de la lame de verre par l'angle BA γ .

On a

$$DAB = \alpha \left(1 - \frac{\mu_0}{n} \right),$$

$$DA\gamma = \alpha (\mu_0 - 1)$$

et

$$BA\gamma = \alpha \left(\mu_0 - \frac{\mu_0}{n} \right) = \mu_0 \alpha \left(1 - \frac{1}{n} \right).$$

Le déplacement latéral du rayon a donc pour valeur

$$e \mu_0 \alpha \frac{n-1}{n}.$$

Si l'on relève la position du rayon émergent à une distance L de la cuve, par rapport à celle qu'il occupe lorsque le milieu traversé est homogène, l'abaissement mesuré Δ est affaibli de la quantité précédente, quantité d'ailleurs proportionnelle à la déviation α .

Cet abaissement apparent Δ est encore affecté du trouble apporté par la variation de position du rayon lumineux à l'intérieur même de la cuve de diffusion. On peut, d'ailleurs, se rendre compte par l'équation de la trajectoire des rayons que ces variations sont, elles aussi, proportionnelles à μ' ou à la déviation vraie α .

Ainsi la quantité Δ , qu'on observera, diffère de celle qui correspondrait à la véritable déviation par une quantité qui est proportionnelle à cette déviation.

On peut donc poser

$$L \mu_0 \alpha = \Delta + k \mu_0 \alpha,$$

k étant facteur constant, et l'on en tire

$$\alpha = \frac{\Delta}{\mu_0} \frac{1}{1-k}.$$

Comme on a $\mu' = \frac{\mu_0 \alpha}{a}$, on en déduit

$$\mu' = \frac{\Delta}{a} \frac{1}{L - k}.$$

S'il était nécessaire de connaître la valeur absolue de μ' , il faudrait déterminer les éléments de calcul de ce facteur de correction k . Mais nous avons vu dans le Chapitre précédent que, le coefficient de diffusion se calculant par la différence des logarithmes de $\frac{dc}{dx}$, on peut utiliser aussi bien des valeurs simplement proportionnelles à cette quantité, l'effet du facteur de proportionnalité s'éliminant par la différence des logarithmes.

La quantité Δ , résultat direct de l'observation, pourra donc remplacer μ' ou $\frac{dc}{dx}$, qui lui sont toujours proportionnels, et servira sans correction au calcul du coefficient D.

Enfin, il nous faut signaler un dernier trouble apporté dans les observations des franges d'interférence définissant le rayon lumineux dévié, lorsqu'on opère en lumière blanche, ce qui est le cas ordinaire.

Par suite de la dispersion dans le milieu traversé, dès que le système de franges est dévié, il cesse d'être symétriquement coloré et, pour une déviation convenable, l'achromatisme aura gagné un rang dans le système de franges considéré. A ce moment on évaluerait le déplacement du rayon lumineux en excès de la largeur d'une frange entière.

On peut calculer que le rayon lumineux traversant de l'eau ou une solution aqueuse, la frange achromatique avance d'un rang pour un déplacement égal à 15 largeurs de frange, quand on les observe avec une lunette. Si l'on photographie les franges, cette avance d'un rang se produit pour un déplacement de 10 largeurs de frange.

Dans nos expériences, les déplacements observés n'atteignaient généralement pas cette grandeur. En tout cas, il n'y a aucune ambiguïté pour les faibles déviations, et la simple inspection des observations intermédiaires, dans l'ensemble d'une expérience, permet d'éviter une erreur de cette nature qui constituerait une véritable discontinuité dans la suite des observations.

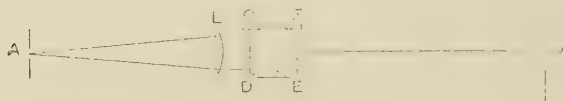
ORGANISATION DES EXPÉRIENCES.

Le dispositif général de l'expérience a pour but de mesurer la déviation d'un rayon lumineux pénétrant horizontalement dans la cuve où se produit la diffusion.

Nous l'avons réglé de la façon suivante :

Une fente A (*fig. 5*), éclairée par une source de lumière,

Fig. 5.



est placée au foyer d'une lentille L de façon à former avec elle un collimateur donnant un faisceau de lumière horizontale dans lequel est interposée la cuve CDEF, de forme parallélépipédique. Cette cuve est, en tout cas, limitée, à l'entrée et à la sortie des rayons, par des glaces parallèles, CD, EF. L'une de ces glaces est argentée extérieurement, et l'on a tracé deux traits horizontaux, distants de 1^{mm} environ, de part et d'autre de chacun des niveaux où l'on veut mesurer les déviations de rayons lumineux.

Ces traits forment des systèmes de fentes de Young, et en un point G, au delà de la cuve, on observe au cathétomètre les systèmes de franges d'interférence, ou on les photographie sur une plaque sensible.

En dehors des essais dont nous avons cité certains résul-

tats pour la vérification des lois calculées de la diffusion, nous avons fait un certain nombre d'expériences pour la détermination des constantes de diffusion de quelques substances.

Nous avons fait remarquer que, pour cette application spéciale, il était convenable de choisir un mode expérimental diminuant le plus possible la durée des expériences; de plus, il faut réaliser les conditions d'observation qui permettent la plus grande approximation possible.

Nous avons établi déjà que, pour diminuer les délais d'observation, il faut remplir la cuve au début de l'expérience, par moitié de chacun des liquides qui diffusent vis-à-vis l'un de l'autre, et faire l'observation des dérivées de la concentration aux niveaux $\frac{h}{3}$ et $\frac{2h}{3}$.

Le temps qui s'écoule entre le début de l'expérience et la première observation utilisable varie comme le carré de la hauteur de la cuve; on a donc intérêt à réduire cette hauteur.

Nous employons, pour définir les rayons lumineux, deux systèmes de traits divisant la hauteur de la cuve en tiers, et les traits de chaque système sont séparés par un intervalle de 1^{mm} (c'est ce qui nous a paru répondre aux observations les plus commodes). L'observation est rapportée à la position moyenne de ces systèmes de traits; il ne faut pas que l'intervalle des traits prenne une importance trop considérable par rapport à la hauteur totale de la cuve, et de ce fait cette hauteur ne peut être diminuée à l'excès.

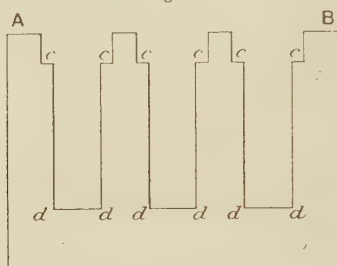
Nous nous sommes tenu à des cuves de 3^{cm} de hauteur totale. Dans ces conditions, la position moyenne des systèmes de traits ne diffère de chacun d'eux que de $\frac{1}{60}$ de h , et il est bien sûr qu'il ne peut en résulter d'erreur sensible.

On a employé des cuves de modèles différents.

Pour les liquides ne réagissant pas sensiblement sur le

cuiivre, on a taillé à la raboteuse, dans un bloc parallélépipédique de bronze, des gorges profilées suivant le dessin de la figure 6. Les faces intérieures étaient ensuite dorées

Fig. 6.



galvaniquement, mais cette précaution n'arrête pas l'action chimique si elle est un peu intense, et si l'expérience dure longtemps. Des lames de glace, mastiquées à la cire sur les sections de ce bloc, fermaient les cuves.

Chaque cuve d'expérience était constituée par la gorge *ccdd*, dont la hauteur totale était de 3^{cm} et la largeur 1^{cm}. La longueur, dans le sens de la traversée des rayons, était de 5^{cm} ou de 20^{cm}.

Les cuves remplies étaient parfaitement limitées à la partie supérieure par des lames de verre reposant sur les épaulements *cccc*; une autre lame mastiquée sur les bords supérieurs AB arrêta toute évaporation.

Avec ces trois cuves accouplées, que nous venons de décrire, on poursuivait trois expériences simultanées en photographiant la position des franges d'interférence données par deux couples de traits aux niveaux $\frac{h}{3}$ et $\frac{2h}{3}$. Ces traits étaient faits avec le secours d'une machine à diviser, de façon que l'écart des deux systèmes fût très exactement le tiers de la hauteur totale de la cuve. Avec cette précaution, un petit écart dans la position vraie de ces traits était compensé dans l'addition des résultats, comme nous l'avons fait remarquer plus haut, par le changement de

sens des variations de la fonction sinusoïdale à égale distance des extrémités.

Pour les liquides réagissant sur le cuivre, il a fallu employer des cuves entièrement faites en verre, et lutées à chaud (Leybolds, Cologne).

La forme de ces cuves était certainement moins précise que dans le cas précédent. De plus, on ne les remplissait que sur une partie de leur hauteur, et la capillarité intervenait alors, en relevant les bords liquides, pour rendre plus incertaine la valeur de h . Toutefois, par un choix convenable des cuves et en les prenant assez larges on atténue suffisamment ces inconvénients pour rester dans les limites d'approximation des mesures.

Une cuve de cette espèce, fréquemment employée, avait 55^{mm} de longueur dans le sens de la traversée des rayons, et 40^{mm} de largeur. La hauteur totale était de 39^{mm}, mais on ne l'utilisait que sur 3^{cm}, ou même 1^{cm} seulement, comme nous le verrons plus loin.

La mesure des déviations des franges d'interférence a été faite par deux procédés.

Avec les trois cuves accouplées, on photographiait à un

Fig. 7.



nstant donné les systèmes de franges d'interférence, comme le montre la figure 7. Dans cette figure, on voit, en plus des six systèmes de franges correspondant aux trois cuves d'expérience, quatre systèmes latéraux, provenant des

mêmes couples de traits tracés sur la face d'entrée de la cuve, et débordant de chaque côté du bloc. On relevait, au comparateur, la distance des interférences des cuves, par rapport aux interférences extérieures fixes. Une photographie faite, l'expérience terminée, et les liquides mélangés par agitation, donnait tous les éléments nécessaires du repérage par différence, éliminant les déviations constantes introduites par les défauts de parallélisme.

Quand l'expérience était faite dans une cuve de verre unique, on visait les systèmes de franges d'interférence avec un cathétomètre installé sur un support bien fixe, et l'on en relevait les positions successives dans l'espace, ainsi que celles correspondant aux rayons non déviés quand la cuve contenait la solution rendue homogène par agitation à la fin de l'expérience. L'observation se faisait en général à 2^m de la cuve, les franges d'interférence ayant alors une largeur de l'ordre du millimètre.

CONDITIONS DE RÉGULARITÉ DES EXPÉRIENCES.

La condition qui est la base même de nos lois calculées pour la diffusion dans une cuve parallélépipédique, c'est que, dans le cours de l'expérience, le coefficient D peut être envisagé comme constant.

Cette condition se réalise en ne faisant diffuser, vis-à-vis l'une de l'autre, que des solutions présentant une faible différence de concentration. Comme la déviation s'exprime par la formule $\alpha\mu'$, on voit qu'on peut compenser la faiblesse des variations de μ par une augmentation de la longueur traversée α , dans le liquide diffusant.

En fait, pour les concentrations moyennes ou fortes, que nous avons expérimentées, on ne dépassait pas, pour les deux solutions mises en présence dans une même cuve, une différence de 0,2 équivalent-gramme dans la concentration. Dans ces limites la constance de D paraît devoir

être suffisante, sauf peut-être pour les cas extrêmes de variation très rapide que l'on rencontre avec les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés.

Pour expérimenter les solutions les plus diluées, on a employé des cuves de 20^{cm} de longueur, ce qui a permis d'atteindre, pour la solution saline diffusant vis-à-vis de l'eau, les concentrations 0,02 et même inférieures. Mais dans ce cas la déviation du rayon lumineux peut atteindre à l'intérieur de la cuve un demi-millimètre, et à ce point de vue on ne pourrait pas pousser trop loin l'allongement de la cuve, sans amener une incertitude très forte dans l'application des calculs que nous avons faits sur la marche des rayons.

Naturellement, la température de la salle d'expériences doit être maintenue aussi constante que possible, moins encore par suite de la variation de D avec la température que pour éviter les courants de convection créés par des variations de température trop rapides. Les expériences sur les solutions diluées présentent de ce fait une difficulté toute particulière; la différence de densité admise entre les solutions mises en présence est forcément limitée par cette difficulté, et l'expérience demande à être menée le plus rapidement possible.

Nos expériences ont été faites dans des sous-sols qui ne se mettaient que lentement en équilibre de température avec l'extérieur, de sorte que la variation de température était, en général, inférieure à 0°,1 par jour.

On a pris dans la mise en marche de ces expériences toutes les précautions usuelles dans l'étude de ces phénomènes.

La contenance de la cuve étant jaugée au préalable, on introduisait un demi-volume de la solution la plus légère. Puis on faisait arriver une quantité égale de la solution la plus lourde, par un tube effilé qui descendait au fond de la cuve. Le tube était retiré ensuite, et la cuve

recouverte. Pour mastiquer facilement le couvercle, les bords de la cuve étaient enduits au préalable d'une couche de suif fondu, la lame de fermeture appliquée après avoir été chauffée légèrement.

Ces opérations ne vont pas sans apporter un certain trouble au début de l'expérience. Mais, le mode de calcul que nous avons adopté étant précisément indépendant des circonstances initiales, cela ne peut gêner notre détermination du coefficient de diffusion.

CIRCONSTANCES D'OBSERVATION LES PLUS FAVORABLES.

Pour achever de déterminer les circonstances d'observation qui nous donneront la meilleure approximation, rappelons que le temps au bout duquel nous obtenons la variation logarithmique linéaire de $\frac{dc}{dx}$, en un niveau quelconque, est donné par la formule

$$t = 0,058 \frac{h^2}{D}.$$

Dans nos expériences $h=3$, et pour une valeur de D égale à 10^{-5} , on a

$$t = 52200 \text{ secondes.}$$

Les observations étant faites aux niveaux particuliers $\frac{h}{3}$ et $\frac{2h}{3}$, on peut les commencer après un temps trois fois moindre, soit 17400 secondes ou 5 heures environ.

Ce temps variera en raison inverse de D .

Pour connaître le temps le plus favorable de l'observation qui doit mettre fin à l'expérience, nous allons chercher les conditions du minimum de l'erreur relative dans le calcul de D .

On a

$$D = \frac{l_1 \Delta_1 - l_2 \Delta_2}{t_2 - t_1},$$

Δ_1 et Δ_2 étant les valeurs des déviations observées aux temps t_1 et t_2 .

En différentiant par rapport à Δ_2 et supposant l'intervalle $t_2 - t_1$ libre de toute erreur appréciable, on a

$$\frac{dD}{D} = \frac{\varepsilon \left(\frac{1}{\Delta_1} + \frac{1}{\Delta_2} \right)}{L \Delta_1 - L \Delta_2} = \frac{\varepsilon (\Delta_1 + \Delta_2)}{\Delta_1 \Delta_2 L \frac{\Delta_1}{\Delta_2}},$$

en désignant par ε l'erreur absolue sur la valeur mesurée de Δ_2 .

Plus on attendra pour faire la seconde observation, plus le numérateur sera petit, mais le dénominateur passe par une valeur maxima lorsque

$$L \frac{\Delta_1}{\Delta_2} = 1,$$

ce qui correspond à $\Delta_1 = 3\Delta_2$ environ.

Il conviendra donc de choisir le temps d'observation t_2 de façon que Δ_2 satisfasse à cette condition.

Si l'on remarque que les valeurs de Δ_1 et Δ_2 sont entre elles comme les valeurs des exponentielles

$$e^{-\frac{\pi^2}{h^2} D t_1} \quad \text{et} \quad e^{-\frac{\pi^2}{h^2} D t_2},$$

la condition énoncée plus haut s'écrira

$$D \frac{\pi^2}{h^2} (t_2 - t_1) = 1$$

ou

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{D} \frac{h^2}{\pi^2}.$$

Pour les cuves de 3^{cm} de hauteur, avec un coefficient D égal à 10^{-5} on trouve :

$$t_2 - t_1 = 90000 \text{ secondes,}$$

soit 25 heures.

Le temps t_1 compté à partir du début de l'expérience étant de 5 heures au minimum, on voit que l'expérience

durera au total 30 heures, pour obtenir le minimum d'erreur relative sur D .

Ce temps varie, nous le rappelons, en raison inverse de D .

Cette durée n'est pas très considérable, surtout comparée aux méthodes employées dans la plupart des expériences antérieures sur ces phénomènes. Toutefois, comme les causes qui entraînent les courants de convection sont d'autant plus pernicieuses que la durée de l'expérience est plus longue, on a cherché à réduire encore plus cette durée totale, surtout pour l'examen des solutions diluées. C'est ce qui nous a amené à l'emploi de la méthode d'observation spécialement relative au rayon de déviation maxima.

Le faisceau lumineux qui a traversé librement la cuve d'expérience est reçu sur une lunette visant à l'infini et munie dans son plan focal d'un micromètre mobile. On repère par le fil micrométrique les positions successives de la frange brillante qui marque la direction la plus déviée, et la position de l'image du collimateur lorsque la solution est rendue homogène, après agitation de la masse liquide à la fin de l'expérience. On mesure ainsi les valeurs successives de $\Delta_{\max.}$. Les raisons qui s'opposaient à une diminution trop considérable de la hauteur de la cuve pour notre premier dispositif expérimental ont disparu dans cette nouvelle façon de procéder, et l'on a pu réduire la hauteur totale de liquide dans les cuves à 1^{cm}.

Le temps qui doit s'écouler après le début de l'expérience pour obtenir la variation de $\Delta_{\max.}$ suivant l'exponentielle simple est donné par

$$t = 0,018 \frac{h^2}{D};$$

en y faisant $h = 1$, on a pour la valeur de D égale à 10^{-5}

$$t = 5800 \text{ secondes,}$$

soit 1 heure 40 minutes.

On peut se rendre compte que le dispositif est avantageux encore au point de vue de la grandeur des déviations observées. En prenant les valeurs de $\frac{dc}{dx}$ exprimées par les formules du premier Chapitre appliquées à ces cas, et en tenant compte des valeurs du temps limite minimum de la première observation, on voit que la déviation maxima dans la cuve de 1^{cm} de hauteur est à la déviation observée au $\frac{4}{3}$ de la hauteur dans une cuve de 3^{cm} de hauteur dans le rapport de 4 à $\sqrt{3}$, la différence initiale des concentrations étant la même dans les deux cas.

Quant à l'intervalle de temps qui doit séparer la seconde observation de la première, il est donné, dans le cas d'une hauteur de liquide de 1^{cm}, par

$$t_2 - t_1 = \frac{1}{D} \frac{h^2}{\pi^2} = \frac{0,1}{D},$$

soit 10000 secondes en prenant D égal à 10⁻⁵.

La durée totale de l'expérience est donc amenée dans ce cas à 4 heures et demie.

Ainsi ce mode opératoire sera doublement avantageux, par la réduction du temps nécessaire à l'expérience, et pour la grandeur des déviations obtenues, ou plutôt pour la facilité qu'on en tirera de diminuer la différence des concentrations initiales en conservant le même ordre de grandeur des quantités à mesurer.

APPROXIMATION DES MESURES.

Avant d'évaluer numériquement les limites d'approximation de nos expériences, nous reproduirons ici quatre Tableaux détaillés d'expériences faites avec le chlorure de sodium.

Le premier Tableau se rapporte à des expériences effectuées dans la cuve de bronze à trois compartiments. Il contient pour chacune des cuves, dans la première

colonne, la somme Δ des déviations observées en $\frac{h}{3}$ et $\frac{2h}{3}$, en des temps

$$t_1, \quad t_1 + 28800^s, \quad t_2 + 28800 + 54600^s,$$

La seconde colonne comprend les logarithmes naturels de Δ , la troisième les différences δ de ces logarithmes, et la quatrième ces différences rapportées à l'unité de temps, δ_1 .

Enfin la cinquième colonne contient le coefficient de diffusion calculé au moyen de la différence moyenne δ , multipliée par le facteur $\frac{h^2}{\pi^2}$.

Les concentrations moyennes sont indiquées contre l'accolade réunissant les nombres relatifs à chaque cuve.

	Δ .	$L\Delta$.	$\delta L\Delta$.	$\delta_1 L \times 10^3$.	$D \times 10^5$.
$c = 3,9$	821	6,710			
	560	6,328	0,382	133	1,18
	278	5,628	0,700	128	
$c = 1,9$	925	6,830			
	643	6,433	0,364	126	1,12
	334	5,811	0,655	120	
$c = 0,9$	937	6,843			
	651	6,418	0,365	126	1,12
	339	5,826	0,652	120	

Température..... 14°, 8.

Le Tableau suivant, arrangé comme le premier, se rapporte à des expériences effectuées dans les mêmes cuves, mais avec d'autres concentrations.

Les nombres de la colonne Δ correspondent aux temps

$$t_1, \quad t_1 + 28800^s, \quad t_2 + 28800 + 57600^s.$$

	Δ .	$L\Delta$.	$\delta L\Delta$.	$\delta_1 L \times 10^3$.	$D \times 10^5$.
$c = 0,9$	896	6,798			
	620	6,430	0,368	115	1,15
	300	5,704	0,726	126	

	Δ .	$L\Delta$.	$\delta L\Delta$.	$\delta_1 L \times 10^3$.	$D \times 10^5$.
$c = 0,5$	950	6,862			
	665	6,500	0,362	125	
	325	5,784	0,716	124	1,13
$c = 0,1$	934	6,838			
	657	6,488	0,350	121	
	326	5,787	0,701	122	1,12

Température..... 15°, 5.

Le troisième Tableau est relatif à une expérience effectuée dans une cuve en verre de 15^{cm} de longueur et contenant du liquide sur une hauteur de 3^{cm}, les solutions initiales étant l'eau pure, et une solution de NaCl de concentration 0,05.

Les rayons lumineux étaient également définis par deux couples de traits aux niveaux $\frac{h}{3}$ et $\frac{2h}{3}$, et les franges d'interférence observées au cathétomètre.

Le Tableau est arrangé comme les précédents; les observations inscrites correspondent à des temps

$$t_1, \quad t_1 + 28800^s, \quad t_1 + 28800 + 54600^s,$$

	Δ .	$L\Delta$.	$\delta L\Delta$.	$\delta_1 L \times 10^3$.	$D \times 10^5$.
$c = 0,025$	772	6,649			
	539	6,290	0,359	124	
	280	5,635	0,655	120	1,09

Température..... 14°, 8.

Le dernier Tableau se rapporte à une expérience faite dans la même cuve de verre, avec la même solution, mais en observant la déviation maxima, et le liquide n'occupant qu'une hauteur totale de 0^{cm}, 95.

Les temps d'observation successifs, espacés de 1000 secondes, sont inscrits dans la première colonne. Le reste du Tableau est arrangé comme précédemment.

	T.	Δ .	L Δ .	$\varepsilon_1 L \Delta \times 10^5$. $D \times 10^5$.	
	^h ^m ^s				
$c = 0,025$	2.55	1000	6,907		} 1,06
	3.11.40	889	6,790	117	
	3.28.20	795	6,678	112	
	3.45	707	6,561	117	
	4. 1.40	633	6,450	111	
	4.18.20	566	6,337	113	
Température..... 13°, 9.					

On voit par ces Tableaux que les écarts bruts des constantes atteignent 5 pour 100, ce qui conduit à une erreur sur la moyenne de 2 pour 100.

Ce chiffre correspond bien d'ailleurs à l'ordre d'approximation qu'on pouvait prévoir en le calculant d'après les écarts absolus que l'on peut commettre sur la mesure de Δ .

L'erreur relative sur D s'exprime, en effet, par la formule

$$\frac{\varepsilon(\Delta_1 + \Delta_2)}{\Delta_1 \Delta_2 L \frac{\Delta_1}{\Delta_2}}.$$

On voit, dans les premiers Tableaux, Δ varier entre 900 et 300. L'erreur absolue sur ces nombres, en supposant possible un écart de $\frac{1}{20}$ de frange, correspond à 6 unités, les Δ étant la somme de deux observations, et les franges ayant une largeur d'environ 60 unités.

D'après ces données, l'erreur calculée sera

$$\frac{6 \times 1200}{270000} = 2,7 \text{ pour } 100.$$

Ainsi les écarts dans les résultats de l'observation proviennent seulement de ceux qui affectent les mesures directes; les lois de diffusion que nous avons calculées sont donc parfaitement vérifiées dans le cours de ces expériences.

Toutefois, on ne peut nier que des irrégularités soient

possibles, et même fréquentes, dans le cas des expériences sur les solutions diluées, où les liquides en présence ne diffèrent en concentration que de 0,04 à 0,01. Il nous est arrivé quelquefois d'obtenir des résultats d'expérience tout à fait anormaux, même avec une marche régulière. Nous avons attribué ces anomalies à des variations de température trop rapides, qui modifient facilement le processus diffusif dans le cas de ces faibles variations de densité.

Aussi les nombres cités plus loin pour les faibles concentrations ne présentent peut-être pas la même certitude que les autres, sans que d'ailleurs aucun fait certain puisse les révoquer individuellement. Nous n'objectons à leur approximation rien autre chose que la difficulté générale présentée par l'expérience d'où on les tire.

RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES.

Nous avons rassemblé ici en Tableaux les résultats de l'application de nos méthodes d'observation à quelques substances, acides, bases, sels, et non électrolytes.

La signification des lettres qui surmontent chaque colonne est :

θ pour la température;

c , concentration moyenne de l'expérience;

D le coefficient de diffusion.

Acide chlorhydrique HCl.

θ .	c .	$D \times 10^5$.
0		
19,4	3,2	4,50
12,8	1,9	3,76
19,4	0,9	3,04
19,4	0,3	2,76
20	0,2	2,73
13,8	0,175	2,34
19,2	0,10	2,50
8	0,02	1,78

Acide azotique.

$\theta.$ °	$c.$	$D \times 10^5.$
19,5	3,9	2,85
19,5	0,9	2,62
19,6	0,4	2,55
19,6	0,1	2,40
8,2	0,02	1,75

Acide sulfurique $\frac{1}{2} \text{SO}^3 \text{H}^2.$

$\theta.$ °	$c.$	$D \times 10^5.$
18	9,85	2,73
18	4,85	2,20
18,3	2,85	1,86
18,3	0,85	1,56
18,3	0,35	1,54
18,3	0,05	1,52

Acide tartrique $\frac{1}{2} \text{C}^4 \text{H}^6 \text{O}^6.$

$\theta.$ °	$c.$	$D \times 10^5.$
17,4	5,95	0,34
»	2,45	0,50
»	0,95	0,57
»	0,35	0,62
»	0,10	0,64
»	0,0125	0,66

Potasse KOH.

$\theta.$ °	$c.$	$D \times 10^5.$
13,5	3,9	2,81
13,9	0,9	2,17
13,2	0,1	1,98
12,9	0,02	1,92

Soude Na OH.

$\theta.$ °	$c.$	$D \times 10^5.$
12,0	3,9	1,14
11,4	0,9	1,18
11,6	0,1	1,25
8,8	0,02	1,21

Chlorure de potassium KCl.

$\theta.$	$c.$	$D \times 10^5.$
⁰		
17,8	2,9	1,85
»	0,9	1,76
»	0,1	1,60
8,5	0,02	1,21

Chlorure de sodium NaCl.

$\theta.$	$c.$	$D \times 10^5.$
⁰		
9,5	3,9	0,94
14,8	3,9	1,18
14,8	1,9	1,12
9,5	1,4	0,93
14,8	0,9	1,12
15,5	0,9	1,15
15,5	0,5	1,13
16,5	0,5	1,15
9,5	0,45	0,92
9,5	0,15	0,92
15,5	0,1	1,12
13,9	0,025	1,06
14,8	0,025	1,09

Azotate de potassium $AzO^3K.$

$\theta.$	$c.$	$D \times 10^5.$
⁰		
17,6	3,9	1,03
»	1,4	1,27
»	0,3	1,46
8,4	0,02	1,12
18,8	0,01	1,53

Azotate de sodium $AzO^3Na.$

$\theta.$	$c.$	$D \times 10^5.$
⁰		
10,2	3,9	0,73
10,2	0,9	0,91
10,3	0,1	0,98
9	0,02	0,95

Azotate d'argent AzO^3Ag .

θ .	c .	$D \times 10^5$.
$\overset{o}{11,4}$	3,9	0,61
11,6	0,9	1,01
12,2	0,1	1,15
9,3	0,02	1,12

Azotate de zinc $\frac{1}{2}(\text{AzO}^3)^2\text{Zn}$.

θ .	c .	$D \times 10^5$.
$\overset{o}{19,5}$	3,9	0,88
»	0,7	0,91
»	0,1	1,00

Sulfate acide de potassium $\frac{1}{2}(\text{SO}^4\text{HK})$.

θ .	c .	$D \times 10^5$.
$\overset{o}{19,6}$	3,9	0,93
»	0,7	1,02
»	0,1	1,13

Sulfate de potassium $\frac{1}{2}(\text{SO}^4\text{K}^2)$.

θ .	c .	$D \times 10^5$.
$\overset{o}{19,6}$	0,95	0,92
»	0,28	1,00
»	0,05	1,12
9	0,02	0,90
19,8	0,005	1,17

Sulfate de zinc $\frac{1}{2}(\text{SO}^4\text{Zn})$.

θ .	c .	$D \times 10^5$.
$\overset{o}{19,5}$	2,95	0,38
8	2,75	0,20
8	1,25	0,23
8	0,75	0,26
19,5	0,55	0,42
8	0,375	0,31
8	0,125	0,33
19,5	0,05	0,54
6,5	0,025	0,41
10,5	0,005	0,47

Sulfate de cuivre $\frac{1}{2}$ (SO^4Cu).

θ .	c .	$D \times 10^5$.
0		
9,7	1,95	0,20
16,6	1,95	0,26
19,8	1,95	0,31
9,7	0,95	0,26
16,6	0,95	0,29
16,6	0,50	0,33
17,0	0,50	0,34
19,8	0,50	0,38
9,7	0,30	0,31
17,0	0,30	0,38
9,7	0,10	0,40
17,0	0,10	0,45
19,8	0,10	0,50
20	0,005	0,58

Alcool éthylique.

θ .	c .	$D \times 10^5$.
0		
10,6	3,75	0,51
10,9	0,75	0,72
11,3	0,25	0,81
9,4	0,05	0,82

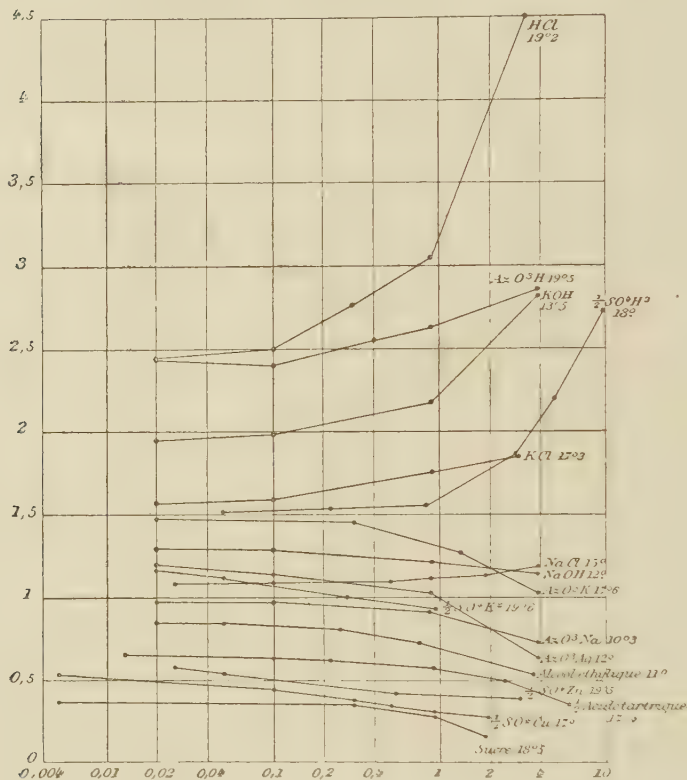
Sucre.

θ .	c .	$D \times 10^5$.
0		
18,5	1,97	0,15
»	0,97	0,28
»	0,30	0,36
»	0,005	0,38

La figure 8 contient la représentation graphique de ces résultats arrangés pour donner relativement à chaque matière expérimentée la courbe de variation de D en fonction de la concentration. Les valeurs de $D \times 10^5$ sont prises comme ordonnées, et en abscisses on porte les logarithmes des concentrations, afin d'étendre l'échelle du côté de la dilution.

Les nombres correspondant aux solutions diluées, obtenus généralement à basse température, sont ramenés à la

Fig. 8.



température moyenne de la courbe par l'emploi des coefficients de variation qu'on indiquera plus loin.

Relations entre la diffusion et les propriétés constitutives de la matière.

L'observation des phénomènes de diffusion est d'un intérêt considérable pour les théories générales de la constitution de la matière.

Le fait de voir un corps mis au contact de l'eau s'y dissoudre et s'épandre uniformément dans la masse liquide sans presque en faire varier le volume offre tout d'abord une base sérieuse à l'existence de la matière discontinue et à la conception moléculaire. De plus, c'est une application directe des forces intermoléculaires que l'esprit peut imaginer pour la représentation des phénomènes physiques.

L'idée la plus simple qui se présente pour l'explication du phénomène est évidemment l'attraction réciproque entre les molécules du dissolvant et du corps dissous.

Mais cette explication est fort superficielle, et n'a pas résisté à l'analyse quantitative des phénomènes. Les théories cinétiques ont trouvé en regard de ces faits le même succès que vis-à-vis des propriétés électriques des solutions, leur plus brillante illustration.

D'après ces théories, une solution diluée est considérée comme un espace où la matière dissoute occupe à l'état gazeux le volume de la solution, la molécule dissoute étant en mouvement continu comme la molécule gazeuse, le milieu dissolvant n'intervenant que pour régler la vitesse de ces molécules par suite du frottement particulier qu'il leur oppose.

De plus, lorsque le corps dissous est un électrolyte, la particule libre est, non pas la molécule chimique, mais l'ion libre, chargé d'électricité, du moins pour une partie souvent considérable de la masse dissoute.

Dans ces conditions, si l'on envisage une surface séparant deux parties d'une solution, il y a échange de molécules de part et d'autre de cette surface. Si la concentration est la même des deux côtés, cet échange est exactement compensé.

S'il y a une différence de concentration, il y a prédominance des passages de molécules de la solution la plus concentrée à la moins concentrée, et les deux parties de

la solution tendent à l'équilibre des concentrations. L'excès du passage dans le sens de l'équilibre est proportionnel à la différence des concentrations.

Il est à remarquer que cette conclusion élémentaire ne ressort pas de l'hypothèse d'une attraction entre les molécules du dissolvant et du corps dissous. Dans ce cas, en effet, si l'on vient à doubler, par exemple, les concentrations des deux parties d'une solution, on double la force attractive nécessairement, en même temps qu'on double le nombre de molécules intéressées. L'action diffusante va donc varier comme le carré de la concentration.

Dans la conception cinétique, au contraire, le mouvement particulier des molécules est, dans une certaine mesure, indépendant de la concentration ; c'est ce qui est exprimé, en première approximation, par la loi de Fick.

Dans nos résultats, on a vu un certain nombre de corps pour lesquels le coefficient de diffusion décroît lorsque la concentration augmente. Ce sens de variation est en opposition avec la théorie d'attraction moléculaire.

D'autre part, S. Arrhénius, dans un article très complet (*Zeit. f. physik. Chemie*, t. X, p. 62), a fort nettement marqué la place relative des deux théories dans cet ordre de faits.

Voici deux sortes de ses expériences très significatives à ce sujet :

Considérons un vase rempli partie par une solution d'eau contenant par litre une demi-molécule d'acide chlorhydrique, partie par une solution contenant 1^{mol} d'alcool ; les deux parties sont iso-osmotiques. Au point de vue statique, si l'on remarque que la molécule d'alcool occupe un volume beaucoup plus considérable que la demi-molécule d'acide chlorhydrique, par suite de cette dissymétrie dans la répartition de l'eau de chaque côté de la surface de séparation, les molécules d'acide chlorhydrique seront beaucoup plus attirées vers le bas que vers

le haut, d'autant que l'attraction de HCl par l'alcool doit être considérée comme beaucoup plus faible que par l'eau. Il n'y aurait donc pas tendance à la diffusion de l'acide chlorhydrique dans le haut du vase si les actions moléculaires entraient seules en jeu.

Or, les expériences d'Arrhénius montrent qu'il y a seulement un ralentissement de la diffusion par rapport à la façon dont l'acide chlorhydrique se conduit vis-à-vis de l'eau pure.

La seconde expérience, aussi mystérieuse au point de vue statique, consiste à ajouter à l'ensemble du milieu où l'on fait diffuser un acide des quantités variables d'un sel.

Par exemple, Arrhénius étudie la diffusion de l'acide chlorhydrique dissous dans l'eau pure ou additionnée de chlorure de sodium, vis-à-vis de l'eau ou des mêmes solutions de chlorure de sodium.

Par suite de la symétrie de l'ensemble du milieu solvant, la théorie statique ne peut pas voir de différence entre ces divers cas, sinon que, le mouvement des molécules de HCl pouvant être ralenti par la présence des molécules salines supplémentaires, la diffusion sera plus lente lorsqu'on aura ajouté le sel.

Or l'expérience montre au contraire un accroissement notable de la vitesse de diffusion de HCl , et d'autant plus que le chlorure de sodium est en quantité relativement plus considérable.

La théorie cinétique avec l'hypothèse de la dissociation ionique rend compte de ce fait paradoxal, comme nous le verrons plus loin.

THÉORIE DE LA DIFFUSION. CORPS NON ÉLECTROLYTES.

C'est Nernst qui a formulé le premier les relations quantitatives entre les propriétés des solutions et le coefficient de diffusion.

Nous allons exposer son raisonnement.

T.

1

Considérons dans une solution une tranche liquide dont la section est égale à l'unité et l'épaisseur dx ; c désigne la concentration en molécules-grammes par litre.

Si, entre les deux faces de cette tranche, il y a une différence de pression osmotique dp , il en résulte un déplacement de la tranche, du moins de la masse dissoute envisagée comme à l'état gazeux, et la vitesse de ce déplacement s'écrira :

$$\frac{dp}{k} \frac{1}{c} \frac{1}{dx},$$

en représentant par k le frottement sur une molécule qui se déplacerait avec l'unité de vitesse.

La quantité de matière dissoute qui traversera l'unité de section pendant l'unité de temps est égale à cette vitesse multipliée par la concentration. Soit

$$\frac{1}{k} \frac{dp}{dc}.$$

D'après la théorie cinétique, et conformément, d'ailleurs, aux faits observés dans les solutions étendues, la pression osmotique d'une solution est proportionnelle à la concentration

$$p = p_0 c,$$

et

$$\frac{dp}{dx} = p_0 \frac{dc}{dx}.$$

En comparant l'expression que nous obtenons ainsi

$$\frac{p_0}{k} \frac{dc}{dx}$$

pour la quantité de matière traversant l'unité de surface pendant l'unité de temps à celle que nous avons prise pour base des calculs sur la diffusion : $D \frac{dc}{dx}$, on voit que le coefficient de diffusion est lié à la théorie cinétique par la

relation

$$D = \frac{p_0}{k};$$

p_0 est la constante bien connue de la théorie des gaz; c'est la pression donnée par une molécule-gramme occupant à l'état gazeux l'unité de volume.

En unités C. G. S. et à 0° C., cette constante peut être prise égale à

$$p_0 = 2,28 \times 10^{10};$$

à 18° C., sa valeur devient

$$p_{18} = 2,43 \times 10^{10}.$$

Le frottement moléculaire, que nous avons représenté par k , n'est généralement pas connu, et ce sont seulement les expériences de diffusion qui nous en donneront l'idée.

Par exemple, si nous considérons une certaine solution de sucre, 10 pour 100 environ, dont le coefficient de diffusion est de $0,36 \times 10^{-5}$, on déduira la valeur du frottement moléculaire, d'après la formule précédente;

$$k = \frac{2,43}{0,36} \times 10^{15} \text{ dynes,}$$

ou environ $0,7 \times 10^{10}$ kilogrammes, représente la force nécessaire pour déplacer 1^{mol} de sucre en solution à la vitesse de 1^{cm} par seconde.

ÉLECTROLYTES.

Nous avons supposé, pour le calcul précédent, que la pression osmotique de la solution était donnée par la formule

$$p = p_0 c;$$

mais on sait que cette formule n'est pas valable pour les électrolytes.

On rend compte des propriétés des solutions électro-

lytes par la dissociation plus ou moins complète de la molécule en ions chargés électriquement et jouant indépendamment le rôle de particules gazeuses libres.

Cette hypothèse explique alors la conduction de l'électricité dans ces solutions par un véritable transport de charges électriques sur les ions en mouvement. Dans ce cas, les données numériques de conductibilité peuvent conduire à la connaissance du frottement qui s'exerce sur un ion.

On trouve ainsi que le déplacement d'un ion chlore exige, pour atteindre la vitesse de 1 cm par seconde, une force de $1,4 \times 10^{15}$ dynes.

Soit le $\frac{1}{5}$ de celle que nous avons trouvée pour le frottement sur la molécule de sucre, qui, d'ailleurs, pèse dix fois plus que l'ion chlore.

On aboutit donc, par une autre voie, au même ordre de grandeur pour le frottement moléculaire.

En tout cas, avec ces corps dont on peut déterminer le frottement moléculaire en utilisant soit leurs propriétés électriques, soit leur coefficient de diffusion, la théorie cinétique des solutions pourra essayer une justification.

Considérons donc le cas particulier d'une solution d'électrolyte, solution très diluée où nous admettrons tout d'abord la dissociation complète en deux ions monovalents.

A la concentration c en équivalents-grammes correspond pour chacun des ions une pression osmotique $p_0 c$ entraînant, pour un taux $\frac{dc}{dx}$ de variation de concentration, le passage respectif des quantités

$$\frac{p_0}{k_u} \frac{dc}{dx}, \quad \frac{p_0}{k_v} \frac{dc}{dx}$$

d'anion et de cation à travers la section unité et dans l'unité de temps, k_u et k_v représentant les frottements relatifs au cation et à l'anion déplacés avec la vitesse unité.

Ces frottements ne sont pas les mêmes, et sous l'action des seules forces osmotiques il résulterait, par la vitesse inégale des ions, une accumulation de charge électrique en certaines parties de la solution.

Par exemple, l'hydrogène allant six fois plus vite que le chlore pour un déplacement d'un ion chlore à travers une surface, on aurait un excès de cinq charges positives d'ions hydrogène qui auraient traversé la même surface ; cinq charges négatives seraient naturellement laissées en deçà sur les ions chlore en retard.

De cette séparation des charges résulte une différence de potentiel qui tend à retarder l'hydrogène et à accélérer le chlore, de façon qu'en fin de compte la solution reste neutre, électriquement parlant.

Représentons par $\pm \frac{dv}{dx}$ la force électrique mise en jeu par cette séparation de charges. L'équation d'équilibre sera

$$\frac{1}{k_u} \left(p_0 \frac{dc}{dx} \pm \frac{dv}{dx} \right) = \frac{1}{k_v} \left(p_0 \frac{dc}{dx} \mp \frac{dv}{dx} \right),$$

exprimant l'égal passage des deux ions sous l'action combinée osmotique et électrique. On tire de là la valeur

$$\frac{dv}{dx} = \pm \frac{k_u - k_v}{k_u + k_v} \frac{dc}{dx} p_0.$$

En portant cette valeur dans l'expression de la quantité d'ions entraînée, on obtient pour chacun des ions la masse équivalente

$$\frac{2 p_0}{k_u + k_v} \frac{dc}{dx}$$

passant à travers l'unité de surface pendant l'unité de temps.

La quantité

$$\frac{2 p_0}{k_u + k_v}$$

correspond donc à la définition du coefficient de diffusion D de la substance.

Il est à remarquer que cette expression aurait pu être obtenue directement en appliquant à la molécule entière la valeur de la pression osmotique qu'on trouve *experimentalement* être $2p_0c$, et en supposant que le frottement moléculaire est égal à la somme des frottements respectifs des ions.

Cela résulte du mode de calcul, et l'on pourra généraliser cette expression pour le cas de sels comprenant un nombre quelconque d'ions de valences quelconques.

On supposera la pression osmotique due à la totalité des ions agissant sur la molécule, dont le frottement aura pour valeur la somme des frottements des ions.

Si l'on a m, n ions de valences p, q, k_u, k_v étant les frottements relatifs à *chaque équivalent* d'ion, la pression osmotique totale à la concentration c a pour valeur

$$(m + n)p_0c,$$

et le frottement moléculaire sera pris égal à

$$mpk_u + nqk_v.$$

L'expression correspondant à la définition du coefficient D est, dans ce cas,

$$\frac{(m + n)p_0}{mpk_u + nqk_v}.$$

On trouverait d'ailleurs cette expression en suivant pas à pas le raisonnement que nous avons tenu pour le cas de deux ions monovalents.

Cette règle, pour trouver l'expression de D , revient à englober tous les ions formant la molécule comme une masse gazeuse moyenne dont la pression est donnée par la loi expérimentale, le frottement étant d'ailleurs évalué exactement comme la somme des composantes.

Cela peut paraître assez naturel pour qu'on soit tenté de trouver inutile, dans le raisonnement de Nernst, la considération des ions séparés, accompagnée nécessairement des forces électriques qui rétablissent la neutralité.

Cependant ces considérations sont justifiées. On sait que Nernst a déduit de là une théorie des piles de concentration dont la vérification a donné assez d'importance à ces vues ; mais, pour la seule diffusion, elles nous sont en quelque sorte nécessaires ; elles nous font comprendre le mécanisme de la seconde expérience d'Arrhénius, dont nous avons parlé plus haut.

DIFFUSION D'UN ÉLECTROLYTE DANS UN MILIEU CONTENANT UN AUTRE
ÉLECTROLYTE. DIFFUSION RÉTROGRADE.

Sans entrer dans les détails du calcul, considérons la diffusion de l'acide chlorhydrique additionné de chlorure de sodium, vis-à-vis d'une solution de chlorure de sodium d'égale concentration en Na Cl.

Les variations de pression osmotique sont tout d'abord égales à celles qui se produiraient si l'ensemble du milieu était formé d'eau pure ; et l'on aura de ce fait l'inégal passage des ions Cl et H dont nous avons parlé déjà.

Alors interviennent les forces électriques maintenant la neutralité. Mais ces forces exercent leur effet non seulement sur les ions de l'acide chlorhydrique, mais aussi sur ceux du chlorure de sodium.

Plus il y aura de chlorure de sodium, et plus d'ions Na par conséquent, moins grande sera la force électrique qui, ramenant vers le bas les charges positives de Na et H, maintiendra la neutralité, et les ions H seront d'autant moins ralentis.

Il y aura donc accroissement de la vitesse de diffusion de l'acide, et cela d'autant plus que les ions Na seront en plus grande quantité.

C'est ce qu'ont montré les expériences d'Arrhénius.

Une conséquence curieuse de cette théorie, c'est que l'accroissement de vitesse des ions H est obtenu aux dépens d'une rétrogradation de l'ion métallique, de sorte que Na Cl, primitivement distribué d'une façon uniforme dans la solution, tendra pendant un certain temps à se concentrer dans les parties inférieures.

Nous avons fait quelques essais pour vérifier cette conclusion, qui n'avait pas encore été expérimentée.

Dans une éprouvette de 10^{cm} de hauteur environ, on introduit un tiers de solution contenant un acide soumis à la diffusion, et un autre électrolyte présentant un ion commun, les deux autres tiers étant occupés par une solution de l'électrolyte additionnel seul, et à la même concentration.

Après un certain temps, on relève le liquide en 3 parties à peu près égales, et l'on dose par liqueurs titrées l'électrolyte additionnel.

Le Tableau suivant donne les résultats de ces essais.

Matière diffusée.	Sel additionnel.	Durée de l'expérience.	Concentration de	Dans la partie supérieure		
				médiane inférieure.		
0,4 H Cl	0,39 Na Cl	16 ^h	Na Cl	0,384	0,390	0,395
»	»	47 ^h	»	0,373	0,380	0,405
1 H Cl	0,39 K Cl	47 ^h	K Cl	0,363	0,392	0,413
»	»	143 ^h	»	0,350	0,401	0,425
0,5 Az O ³ H	0,5 Az O ³ Ag	10 ^h	Az O ³ Ag	0,48	0,49	0,52
»	»	50 ^h	»	0,47	0,49	0,54
1 (SO ⁴ H ²) ₂	1 H Cl	52 ^h	H Cl	1,07	1,01	0,98

On y constate l'augmentation fort nette de la concentration du sel additionnel vers la partie inférieure. On y voit même que, toutes choses égales, K est plus vite entraîné que Na; la vitesse de l'ion K est en effet supérieure à celle de l'ion Na.

Dans le dernier essai, où SO⁴ H² diffuse dans une solution de HCl, ce dernier corps se concentre vers le haut.

Le raisonnement que nous avons fait plus haut conclut dans ce cas à un ralentissement de la diffusion de SO^4H^2 au bénéfice du passage de Cl dans les couches supérieures, ce que l'expérience confirme bien.

Toutefois ces variations de concentration du sel additionnel sont soumises à l'influence des attractions moléculaires et ne pourraient, par suite, se prêter à une vérification quantitative calculée sur des données électrolytiques seules.

Si l'on considère en effet la surface de séparation des deux liquides en présence contenant Na Cl et H^2O d'une part, Na Cl et HCl dans la partie inférieure, on voit que, par rapport à HCl, les attractions moléculaires ne diffèrent pas de celles qui se produiraient en l'absence de Na Cl. Mais par rapport à Na Cl, il y a une dissymétrie dans ces actions, le sel étant attiré vers le haut par H^2O , et vers le bas par HCl.

Pour ce cas particulier, l'action de H^2O pouvant être envisagée comme prépondérante et de sens inverse à l'action électrique, l'accord de l'expérience avec cette dernière action n'est que plus expressif.

Mais dans la dernière expérience, où l'attraction entre HCl et H^2O est aussi très marquée, il y a superposition des deux effets.

Il peut arriver que ces effets puissent se contrarier complètement.

En essayant de faire diffuser HCl dans un milieu homogène en SO^4H^2 (1^{er} par litre), on n'a pas pu constater de variation marquée dans la concentration de SO^4H^2 . Dans ce cas, l'action des forces électriques entre les ions tendrait à pousser SO^4 vers le haut, à l'encontre de la pesanteur d'ailleurs. Mais les actions moléculaires consistent en une attraction vers le haut par H^2O et une attraction vers le bas par HCl. L'attraction entre SO^4H^2 et H^2O est très faible à la concentration essayée (comme

on peut s'en assurer par la courbe de diffusion de ce corps); on peut croire alors que l'action de HCl a été prépondérante.

En tout cas, les quelques résultats cités confirment bien, au moins qualitativement, la théorie des actions électriques entre les ions.

VALEURS NUMÉRIQUES DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION.

Occupons-nous maintenant de calculer la valeur numérique du coefficient de diffusion des électrolytes. Il nous faut connaître les valeurs du frottement sur les ions. On les tire des données électrolytiques de la façon suivante.

Dans une solution d'un sel comprenant deux ions monovalents, si Λ est la conductibilité, n le nombre de transport d'Hittorf pour le cation, les quantités

$$u = n\Lambda,$$

$$v = (1 - n)\Lambda$$

représentent les conductibilités partielles de l'anion et du cation.

L'unité C. G. S. de courant met en liberté $0^{\text{e}},000\,1036$ d'hydrogène, ou bien il faut 9654 unités C. G. S. de courant pour libérer 1 ion équivalent par seconde.

La résistance partielle du cation entre deux électrodes séparées par 1^{cm} est $\frac{1}{u}$ en ohms, ou $\frac{10^9}{u}$ en unités C. G. S., et pour obtenir le courant qui déplacera ce cation dans une seconde, il faut une différence de potentiel égale à

$$9654 \frac{1}{u} \times 10^9 \text{ en unités C. G. S.}$$

Cette quantité (chute de potentiel par centimètre) exprime la force électrostatique du champ entre les deux électrodes, c'est-à-dire la force agissant sur l'unité de

quantité d'électricité. Mais la charge de 1 ion équivalent est 9654 C.G.S.; la force qui a déplacé cet ion de 1^{cm} pendant 1 seconde est donc

$$\begin{aligned} 9654 \times \frac{1}{u} \times 10^9 \times 9654 \\ = 9,35 \times 10^{16} \times \frac{1}{u} = Ku. \end{aligned}$$

Les quantités u et v sont données dans les Tables de Kohlrausch (E. KOHLRAUSCH und L. HOLBORN, *Das Leitvermögen der Elektrolyte*. Leipzig, 1900), et l'on peut calculer avec ces données les frottements K .

En réduisant tous les facteurs numériques, on obtient, pour calculer la valeur de D à 18°, les expressions suivantes :

$$0,52 \times 10^{-6} \times \frac{uv}{u+v}$$

pour les sels formés de 2 ions monovalents,

$$0,26 \times 10^{-6} \times \frac{uv}{u+v}$$

pour les sels de formule $A''M''$,

$$0,39 \times 10^{-6} \times \frac{uv}{u+v}$$

pour les sels de formule $A''M'^2$,

$$0,78 \times 10^{-6} \times \frac{1}{\frac{2}{u} + \frac{1}{v} + \frac{1}{w}}$$

pour les sels de formule $A''M'N'$.

Ces facteurs numériques se rapportent à la température de 18° pour laquelle sont données les quantités u , v dans les Tables de Kohlrausch. Mais, pour une température quelconque, il suffit de réduire le facteur en proportion de la température absolue, et d'utiliser les valeurs de u et de v correspondant à la température voulue [en se

servant de la conductibilité pour cette réduction ⁽¹⁾].

Avant de procéder à une comparaison entre les nombres calculés et les résultats d'expérience, il faut signaler cependant que, pour les dilutions atteintes dans nos expériences, la dissociation électrolytique est loin d'être complète, et nos calculs exigent une certaine correction de ce fait. Cela ne va pas d'ailleurs sans soulever quelque difficulté théorique.

Supposons la solution d'un sel formé de 2 ions monovalents (de concentration c). Soit γ la fraction de dissociation; $(1 - \gamma)p_0 c$ représente la pression osmotique partielle des molécules non dissociées, $\gamma p_0 c$ la pression partielle de chacun des ions.

La quantité de molécules non dissociées passant dans l'unité de temps à travers une surface unité est

$$\frac{(1 - \gamma)p_0}{\varphi} \frac{dc}{dx},$$

en appelant φ le frottement sur la molécule, et la quantité de chacun des ions qui passe dans les mêmes conditions est

$$\frac{2\gamma p_0}{k_u + k_v} \frac{dc}{dx}.$$

(1) Les coefficients de variation de conductibilité des sels sont à peu près égaux, et par rapport à la température moyenne de 18° on peut leur attribuer la valeur moyenne 0,023. En y ajoutant le coefficient de variation de la constante p_0 , on trouve 0,0265 pour le coefficient de variation du coefficient D relatif aux sels.

Pour les acides, le cas est plus complexe. La valeur beaucoup plus faible du coefficient de variation de conductibilité montre que les 2 ions doivent se conduire différemment. Dans les nombres calculés plus loin, on s'est servi du coefficient de variation de la conductibilité totale, et l'on a ainsi commis certainement une erreur, probablement assez faible.

Nernst admet pour facteur de correction des acides et des bases 0,024.

On peut vérifier d'ailleurs, dans les Tableaux de résultats précédemment cités, que ces nombres correspondent sensiblement aux faits.

Si l'on avait

$$\gamma = \frac{k_u + k_v}{2},$$

les molécules et les ions passeraient dans le rapport de $1 - \gamma$ à γ , et la proportion des molécules dissociées ne serait pas changée. De plus, le coefficient de diffusion garderait en tout cas la valeur que nous avons trouvée comme limite.

Mais l'hypothèse n'est pas très vraisemblable, et l'on paraît plus proche de la vérité en supposant le frottement φ égal à la somme des frottements $k_u + k_v$ des ions (sinon plus grand encore).

Dans ce cas, les molécules non dissociées traversent une surface donnée trop lentement pour que leur rapport aux molécules dissociées reste constant, et une partie des ions doit se recombinaison en progressant vers les faibles concentrations.

A vrai dire, une quantité correspondante des molécules restées en arrière doit se dissocier.

Quelle peut être l'influence de ces réactions internes sur la diffusion?

Pour le moment, nous aurons une base de calcul suffisamment vraisemblable en prenant $\varphi = k_u + k_v$ et en négligeant les effets de dissociation.

Dans cette hypothèse, la somme des quantités de matière traversant l'unité de surface dans l'unité de temps est donnée par la formule

$$\frac{(1 + \gamma)p_0}{k_u + k_v} \frac{dc}{dx}.$$

D'une façon générale, on appliquera toujours la règle donnée antérieurement; l'ensemble des ions, ayant un frottement égal à la somme des composantes, est soumis à la pression osmotique totale.

Le coefficient de diffusion D , pour un sel comprenant

m anions de valence p et n cations de valence q , sera donc exprimé, en supposant une fraction de dissociation égale à γ , par la formule :

$$\frac{[(m+n)\gamma + (1-\gamma)]p_0}{mpk_u + nqk_v} = \frac{p_0[1 + (m+n-1)\gamma]}{mpk_u + nqk_v}.$$

En tenant compte de ces corrections, on a formé le Tableau suivant pour comparer les valeurs calculées et observées :

c.	Corps diffusant.	θ .	$D \times 10^5$.	
			Calculé.	Observé.
0,02	HCl	8 ⁰	2,35	1,78
0,02	AzO ³ H	8	2,07	1,75
0,05	SO ⁴ H ²	18.3	2,13	1,52
0,02	KOH	12.9	2,14	1,92
0,02	NaOH	8.8	1,25	1,21
0,02	KCl	8.5	1,23	1,21
0,025	NaCl	13.9	1,19	1,06
0,02	AzO ³ K	8.4	1,22	1,12
0,02	AzO ³ Na	9	0,97	0,95
0,02	AzO ³ Ag	9.3	1,13	1,12
0,02	SO ⁴ K ²	9	0,93	0,90
0,025	SO ⁴ Zn	6.5	0,44	0,41
0,005	SO ⁴ Cu	20	0,66	0,58

Le fait que les valeurs calculées sont du même ordre de grandeur que les nombres observés est déjà bien remarquable.

On voit toutefois, dans ce Tableau, que les nombres observés sont en général plus petits que les résultats du calcul. Mais, si l'on excepte les acides, on est tenté de trouver dans ces valeurs comparées un accord assez satisfaisant.

Si l'on se reporte aux tracés de la figure 8, destinés à donner l'allure générale de la variation de D avec la concentration, on remarque la tendance des courbes à s'élever pour les faibles concentrations. Dans ces conditions, on ne peut guère nier que la théorie de la dissociation électroly-

tique explique très convenablement et quantitativement la diffusion.

Nous ne devons pas oublier, en effet, que nous avons supposé en premier lieu la pression osmotique proportionnelle à la concentration. Dans le Mémoire déjà cité, Arrhénius rappelle que les résultats expérimentaux dans cet ordre de faits sont mieux représentés en ajoutant un terme proportionnel au carré de la concentration, correspondant aux attractions moléculaires. Ce terme, il est vrai, disparaît aux faibles concentrations, mais explique l'accroissement rapide de D , que l'on peut voir sur nos courbes relatives à l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, par exemple.

D'autre part, nous avons admis le frottement moléculaire comme égal à la somme des frottements des ions.

Mais ce frottement dépend généralement de la concentration : il croît même quelquefois très vite avec la quantité de molécules dissoutes. On peut le constater sur les courbes de l'alcool et du sucre, deux corps pour lesquels l'attraction de l'eau n'est pas particulièrement grande, et qui présentent une diminution notable de D quand la concentration augmente. Pour l'alcool en particulier, le cas est frappant, car la faible viscosité du corps en dissolution ne faisait guère prévoir un pareil résultat.

Il y a dans ce fait une raison pour affaiblir réellement les coefficients que nous avons calculés assez peut-être pour expliquer les écarts constatés même avec les acides.

De plus, le travail de recombinaison des ions que nous avons été dans l'obligation de négliger peut avoir sa part dans ces écarts, ce travail étant surtout marqué pour les acides.

En définitive, il y a, dans l'application des théories que nous venons d'exposer, assez d'incertitudes numériques pour qu'on ne puisse s'étonner des différences constatées entre le calcul et l'observation. On doit au contraire y trouver une coïncidence fort remarquable.

Conclusion.

En résumé, la méthode que nous avons décrite pour l'observation de la diffusion a l'avantage de répondre plus directement que celles employées jusqu'ici à la définition du coefficient de diffusion par l'équation différentielle qui exprime la continuité du phénomène physique, en dehors de toute hypothèse.

Les formes expérimentales que nous avons indiquées pour son application se prêtent à des observations rapides et d'une précision qui, sans être considérable, paraît devoir être suffisante, étant donnée la difficulté d'éviter les troubles d'expérience amenés par les circonstances extérieures.

Il est vrai que le procédé d'observation ne peut s'appliquer que lorsqu'une seule espèce de molécule est mise en mouvement dans l'expérience, et ne pourrait, par exemple, être utilisé dans l'étude de la diffusion d'un mélange de sels.

Enfin, les applications que nous avons faites ont donné des résultats qui, dans leur ensemble, justifient quantitativement la théorie cinétique de la diffusion avec application de l'hypothèse de la dissociation électrolytique.

NOTES BIBLIOGRAPHIQUES.

Nous donnons ici les titres des principaux Mémoires publiés sur la diffusion, avec l'indication, en quelques mots, de leur contenu, pour la période la plus moderne.

On trouvera dans les Traités classiques (*Cours de Physique* de Jamin et Bouty; *Cours de Physique* de Violle) les indications bibliographiques antérieures à 1884.

1884.

P. DE HEEN. — Détermination des coefficients de diffusion des sels en solution d'après une nouvelle méthode, et sur leur variation avec la température (*Bulletin de l'Académie Royale de Belgique*).

La diffusion est observée au travers de petits tubes formant une section connue. L'auteur fait, le premier, remarquer que le coefficient de variation de D avec la température est le même que pour la conductibilité électrique.

H. DE VRIES. — Expériences sur la diffusion (*Maandblad voor Natuurweieusch*, t. XI, p. 118.)

Expériences de comparaison sur la vitesse de diffusion des sels dans l'eau et dans la gélatine. Les vitesses sont à peu près les mêmes dans les deux cas. Quand les solutions sont gélatinisées, on peut renverser l'appareil sans influencer le phénomène.

1887.

COLEMAN. — Diffusion des liquides (*Phil. Mag.*, 5^e série, t. XXIII, p. 1.)

Application de la méthode expérimentale de Graham.

T.

5

DOJES. — *Inaugural Dissertation Leyde.*

Étude de l'équation différentielle de la diffusion en tenant compte de la variation de section horizontale du vase.

Critique très complète des expériences antérieures.

Application d'une méthode optique sur les solutions sucrées. Observation de la polarisation dans le sens vertical.

COLEMAN. — Nouveau diffusiomètre (*Proceed. Edinburg Roy. Soc.*, t. XIV, p. 374, et t. XV, p. 249).

Autres observations toujours sur le principe des expériences de Graham.

1888.

SCHAEFFER. — Recherches sur la diffusion des solutions aqueuses. (*Zeitschrift für physik. Chemie*, t. II, p. 391).

Ensemble d'expériences très complet. Application des calculs de Stéfán pour la diffusion sur une hauteur de liquide limitée.

NERNST. — Sur la cinétique des solutions aqueuses (*Zeitsch. f. physik. Chemie*, t. II, p. 613).

Article où l'auteur établit la théorie cinétique de la diffusion pour les électrolytes et les non-électrolytes, avec des applications numériques utilisant les nombres connus à cette date.

1889.

F. VOIGTLANDER. — Diffusion dans l'agar-agar (*Zeitsch. f. physik. Chemie*, t. III, p. 317).

L'auteur trouve une vitesse de diffusion très voisine de celle observée dans l'eau.

1890.

E. RIECKE. — Théorie moléculaire de la diffusion et de l'électrolyse (*Zeitsch. f. physik. Chemie*, t. VI, p. 564).

Théorie cinétique des solutions, en partant du nombre de molécules existant en un point. Calculs analogues à ceux de la théorie cinétique des gaz.

O. WIEDEBURG. — Hydrodiffusion (*Ann. Wied.*, t. XLI, p. 675).

Expériences faites dans de petits vases placés dans un grand récipient où la concentration reste constante.

Méthode de dosage colorimétrique. Conteste l'exactitude de la théorie de Nernst.

VERNON. — Sur la loi de diffusion de certains liquides (*Chemical News*, t. LXII, p. 275).

Essai d'une loi de répartition des vitesses de diffusion en fonction de la densité des substances en mouvement.

1891.

UNOFF. — Addition à la loi de l'hydrodiffusion et nouvel appareil pour son étude (*Journal der Russ. chem. Ges.*, t. XXIII, p. 335).

L'auteur tient compte, dans ses calculs, de la contraction avec la variation de concentration.

1892.

O. WIEDEBURG. — Théorie de la diffusion et de l'électrolyse (*Zeitsch. f. physik. Chemie*, t. IX, p. 143).

L'auteur prétend qu'on ne peut calculer la limite du coefficient de diffusion pour les solutions diluées sans connaître exactement la forme de la fonction qui lie la pression osmotique à la concentration.

MAX PLANCK. — Note sur la théorie de la diffusion (*Zeitsch. f. physik. Chem.*, t. IX, p. 347).

Démontre l'inexactitude de la critique précédente de Wiedeburg.

SVANTE ARRHÉNIUS. — Recherches sur la diffusion de substances dissoutes dans l'eau (*Zeitsch. f. physik. Chem.*, t. X, p. 51).

Important Mémoire sur le mécanisme de la diffusion. Expériences soignées pour mettre en évidence la faiblesse de l'attraction moléculaire et justifier les calculs basés sur la théorie de la dissociation électrolytique.

O. WIEDEBURG. — Sur la preuve de la théorie de la diffusion de Nernst (*Zeitsch. f. physik. Chem.*, t. X, p. 509).

L'auteur met en opposition les expériences de Scheffer et de Schumeister pour contester les extrapolations supposées probables par Arrhénius.

NIEMOLLER. — Mesure du coefficient de diffusion des liquides (*Wied. Ann.*, t. XLVII, p. 694).

Application de la méthode d'observation de Graham sur des tubes étroits.

1893.

R. ABEGG. — Diffusion dans les solutions salines aqueuses (*Zeitsch. f. physik. Chem.*, t. XI, p. 248).

Essais par la méthode Scheffer-Arrhénius pour examiner la diffusion des corps dans des liquides contenant déjà un sel dissous.

PICKERING. — Quelques recherches sur la diffusion des sels dissous (*Phil. Mag.*, 5^e série, t. XXXV, p. 127).

Méthode de Graham appliquée aux corps organiques. L'auteur constate que le produit de la masse moléculaire par le carré de la vitesse de diffusion n'est pas constant.

O. WIENER. — Formation de rayons lumineux incurvés et sur leur emploi pour les recherches de diffusion (*Wied. Ann.*, t. XLIX, p. 105).

Contient le principe de la méthode optique basée sur l'observation des déviations des rayons lumineux, avec une forte bibliographie de l'étude optique de la réfraction dans les milieux à indice variable.

1894.

KAWALKI. — Recherches sur la capacité de diffusion de quelques électrolytes dans l'alcool (*Wied. Ann.*, t. LII, p. 166).

Trouve un accord avec la théorie de la conductibilité.

1897.

U. BEHN. — Sur la diffusion réciproque des électrolytes en solutions aqueuses étendues (*Wied. Ann.*, t. LXII, p. 54).

Observations de diffusion par une petite ouverture entre deux vases contenant des solutions de sels différents, mais ayant un ion commun.

1899.

BOSE. — Contribution à la théorie de la diffusion (*Zeitsch. f. physik. Chem.*, t. XXIX, p. 658).

Application aux phénomènes de diffusion de la constante de dissociation.

R. ABEGG et BOSE. — Influence d'additions iso-ioniques sur la force électromotrice des chaînes de concentration et sur la vitesse de diffusion (*Zeitsch. f. physik. Chem.*, t. XXX, p. 525).

A. GRIFFITH. — Essai d'un appareil pour déterminer la vitesse de diffusion des solides dissous dans les liquides (*Phil. Mag.*, 5^e série, t. XLVII, p. 530).

Diffusion par des tubes étroits faisant communiquer deux vases contenant les deux solutions dont on recherche la diffusion réciproque.

Enfin l'article *Diffusion*, par PH. GUYE, dans le second supplément du *Dictionnaire de Würtz*, est un exposé très complet sur l'ensemble de la question et parfaitement au courant à sa date d'apparition.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Stéreochimie.

Vu et approuvé :

Lyon, le 10 mai 1902.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
C. DEPÉRET.

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 10 mai 1902.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE LYON,
G. COMPAYRÉ.

